

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-171418

(P2003-171418A)

(43) 公開日 平成15年6月20日 (2003.6.20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	デフォルト* (参考)
C 0 8 F 8/42		C 0 8 F 8/42	4 J 0 0 2
B 6 0 C 1/00		B 6 0 C 1/00	A 4 J 1 0 0
			B
C 0 8 F 236/00	5 1 0	C 0 8 F 236/00	5 1 0
C 0 8 K 3/04		C 0 8 K 3/04	

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-175300 (P2002-175300)	(71) 出願人	000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22) 出願日	平成14年6月17日 (2002.6.17)	(72) 発明者	但木 稔弘 東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2001-297687 (P2001-297687)	(72) 発明者	突廻 恵介 東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
(32) 優先日	平成13年9月27日 (2001.9.27)	(74) 代理人	100085224 弁理士 白井 重隆
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 共役ジオレフィン (共) 重合ゴム、該 (共) 重合ゴムの製造方法、ゴム組成物およびタイヤ

(57) 【要約】

【課題】 配合する充填剤の種類および組合せによらず、加工性に優れるとともに、加硫処理を施して加硫ゴムとしたときに、ウェットスキッド特性、低ヒステリシスロス性、耐摩耗性、破壊強度のバランスに優れた、低燃費用タイヤ、大型タイヤ、高性能タイヤのトレッド用材料やサイドウォール部材として有用な共役ジオレフィン (共) 重合を提供すること。

【解決手段】 共役ジオレフィン、あるいは共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物の (共) 重合ゴムであって、(共) 重合体鎖に結合した第1級アミノ基とアルコキシシリル基とを有し、重量平均分子量が15万~200万である共役ジオレフィン (共) 重合ゴム。

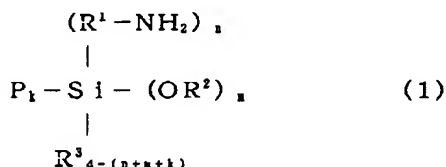
【特許請求の範囲】

【請求項1】 共役ジオレフィン、あるいは共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物の(共)重合ゴムであって、(共)重合体鎖に結合した第1級アミノ基とアルコキシシリル基とを有し、重量平均分子量が15万～200万であることを特徴とする共役ジオレフィン(共)重合ゴム。

【請求項2】 第1級アミノ基の含有量が0.5～200mmol/kg・(共)重合ゴムポリマーであり、そしてアルコキシシリル基の含有量が0.5～200mmol/kg・(共)重合ゴムポリマーである請求項1に記載の共役ジオレフィン(共)重合ゴム。

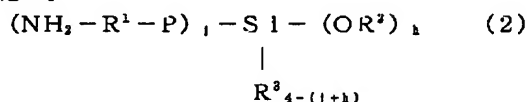
【請求項3】 下記式(1)

【化1】



ここで、Pは共役ジオレフィン、あるいは共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物との(共)重合体鎖であり、 R^1 は炭素数1～12のアルキレン基であり、 R^2 および R^3 は各々独立に炭素数1～20のアルキル基またはアリール基であり、 n は1～2の整数であり、 m は1～2の整数であり、そして k は1～2の整数である、ただし $n+m+k$ は3～4の整数である、または下記式(2)

【化2】



ここで、P、 R^1 、 R^2 および R^3 の定義は上記式(1)に同じであり、 j は1～3の整数であり、そして h は1～3の整数である、ただし $j+h$ は2～4の整数である、で表される請求項1または2に記載の共役ジオレフィン(共)重合ゴム。

【請求項4】 (1) 芳香族ビニル化合物の重合単位の含有量が(共)重合ゴムの30重量%未満であり、共役ジオレフィンの重合単位の含有量が(共)重合ゴムの70重量%を超え、共重合可能な第三モノマーの重合単位の含有量が(共)重合ゴムの0重量%以上25重量%未満であり、そして、(2) ビニル結合含有量が共役ジオレフィンの重合単位の50mol%以上である請求項1～3のいずれかに記載の共役ジオレフィン(共)重合ゴム。

【請求項5】 (1) 芳香族ビニル化合物の重合単位の含有量が(共)重合ゴムの30～50重量%であり、共役ジオレフィンの重合単位の含有量が(共)重合ゴムの50～70重量%あり、共重合可能な第三モノマーの重合単位の含有量が(共)重合ゴムの0～20重量%であ

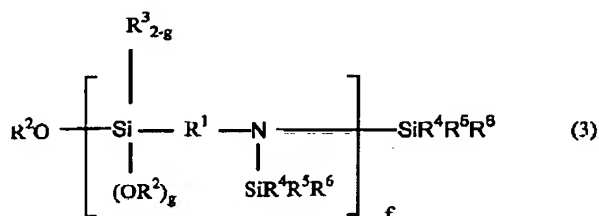
り、そして、(2) ビニル結合含有量が共役ジオレフィンの重合単位の15～50mol%である請求項1～3のいずれかに記載の共役ジオレフィン(共)重合ゴム。

【請求項6】 GPCで測定される分子量分布がポリモーダル型である請求項1～5のいずれかに記載の共役ジオレフィン(共)重合ゴム。

【請求項7】 GPCで測定される分子量分布がモノモーダル型で、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比 M_w/M_n が1.3～4.0である請求項1～5のいずれかに記載の共役ジオレフィン(共)重合ゴム。

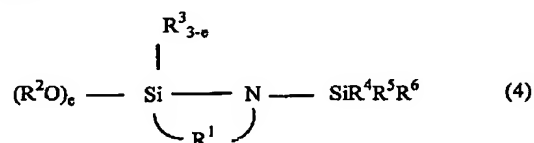
【請求項8】 炭化水素溶媒中で、有機アルカリ金属および有機アルカリ土類金属よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を開始剤として用いて、共役ジオレフィン、あるいは共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物をアニオン重合させた後、その重合活性末端と下記式(3)

【化3】



ここで、 R^1 、 R^2 および R^3 の定義は上記式(1)に同じであり、 R^4 、 R^5 および R^6 は、各々独立に炭素数1～20のアルキル基またはアリール基であるかあるいはそれらの2つは互いに結合してそれらが結合している珪素原子と一緒に環を形成してもよく、 g は1～2の整数であり、そして f は1～10の整数である、または下記式(4)

【化4】

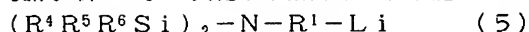


ここで、 R^1 、 R^2 および R^3 の定義は上記式(1)に同じであり、 R^4 、 R^5 および R^6 の定義は上記式(3)に同じであり、そして e は2～3の整数である、で表される少なくとも1つのアミノ基含有アルコキシシラン化合物を反応させ、しかる後加水分解することを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の共役ジオレフィン(共)重合ゴムの製造する方法。

【請求項9】 上記アミノ基含有アルコキシシラン化合物が、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジエトキシシランまたは1-トリメチルシリル-2,2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタンである請求項8に記載の方

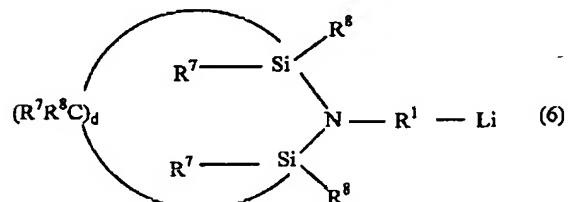
法。

【請求項10】 炭化水素溶媒中で、下記式(5)



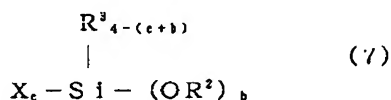
ここで、 R^1 の定義は上記式(1)に同じであり、 R^4 、 R^5 および R^6 の定義は上記式(3)に同じである、または下記式(6)

【化5】



ここで、 R^1 の定義は上記式(1)に同じであり、 R^7 および R^8 は、各々独立に水素または炭素数1~20のアルキル基またはアリール基であり、そしてdは1~7の整数である、で表されるリチウムアミド開始剤を用いて、共役ジオレフィン、あるいは共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物をアニオン重合させた後、その重合活性末端と下記式(7)

【化6】



ここで、 R^2 および R^3 の定義は上記式(1)に同じであり、Xはハロゲン原子でありcは0~2の整数であり、そしてbは1~4の整数である、ただしc+bは2~4の整数である、で表されるアルコキシシラン化合物を反応させ、しかる後加水分解することを特徴とする請求項1~7のいずれかに記載の共役ジオレフィン(共)重合ゴムを製造する方法。

【請求項11】 請求項1~7のいずれかに記載の共役ジオレフィン(共)重合ゴム100重量部に対し、伸張油10~100重量部を含有してなることを特徴とする油展(共)重合ゴム。

【請求項12】 請求項1~7のいずれかに記載の共役ジオレフィン(共)重合ゴムを含む重合体溶液100重量部(固形分換算)に対し、伸張油10~100重量部を添加し、脱溶媒後、乾燥して得られたものである、請求項11記載の油展(共)重合ゴム。

【請求項13】 伸張油の粘度比重恒数(V.G.C)が0.790~1.100である請求項11または12記載の油展(共)重合ゴム。

【請求項14】 請求項1~7のいずれかに記載の共役ジオレフィン(共)重合ゴムが全ゴム成分の30重量%以上を占める全ゴム成分100重量部に対し、フィラー20~120重量部を含有してなることを特徴とするゴム組成物。

【請求項15】 上記フィラーの少なくとも1重量部がシリカであり、さらにシリカに対してシランカップリン

グ剤を0.5~20重量%含有する請求項13に記載のゴム組成物。

【請求項16】 請求項11~13いずれかに記載の油展(共)重合ゴムを全ゴム成分に対して30重量%以上含有しており、フィラーとして、全ゴム成分100重量部当たりカーボンブラックを2~100重量部および/またはシリカを30~100重量部を含有し、そしてシリカを含有する場合、シリカに対し、シランカップリング剤を5~20重量%含有すること特徴とするゴム組成物。

【請求項17】 請求項11~13のいずれかに記載の油展(共)重合ゴムを全ゴム成分に対し30重量%以上含有しており、フィラーとして、全ゴム成分100重量部あたり、(イ)カーボンブラックおよびシリカをこれらの合計量として30~100重量部、(ロ)カーボン-シリカデュアル・フェイズ・フィラーを30~100重量部、または(ハ)カーボン-シリカデュアル・フェイズ・フィラーとカーボンブラックおよび/またはシリカをこれらの合計量として30~100重量部、含有し、そしてシリカおよび/またはカーボン-シリカデュアル・フェイズ・フィラーの合計量に対し、シランカップリング剤を5~20重量%含有してなることを特徴とするゴム組成物。

【請求項18】 請求項14~17いずれかに記載のゴム組成物をトレッド部材またはサイドウォール部材に用いたタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、共役ジオレフィン(共)重合ゴム、その製造方法、ゴム組成物およびタイヤに関する。さらに詳しくは、良好な加工性を有し、耐摩耗性、破壊特性、低ヒステリシスロスおよびウェットスキッド特性のバランスを兼ね備えた自動車用タイヤトレッドを与えることができる共役ジオレフィン(共)重合ゴム、その製造方法、ゴム組成物およびタイヤに関する。

【0002】

【従来の技術】近年の自動車に対する低燃費化要求に伴い、タイヤ用ゴム材料として転がり抵抗が小さく、耐摩耗性、破壊特性に優れ、さらにウェットスキッド抵抗に代表される操縦安定性をも兼ね備えた共役ジオレフィン系ゴムが望まれている。

【0003】タイヤの転がり抵抗を低減するためには、加硫ゴムのヒステリシスロスを小さくすればよく、加硫ゴムの評価指標としては50~80℃の反発弾性、50~80℃のtanδ、グッドリッチ発熱などが用いられる。50~80℃の反発弾性が大きい、50~80℃のtanδあるいはグッドリッチ発熱が小さいゴム材料が好ましい。

【0004】ヒステリシスロスの小さいゴム材料として

は、天然ゴム、ポリイソプレンゴムまたはポリブタジエンゴムなどが知られているが、これらはウエットスキッド抵抗性が小さいという問題がある。

【0005】ウエットスキッド抵抗を損なうことなくヒステリシスロスを低減する方法として、炭化水素溶媒中で有機リチウム開始剤で重合された種々の構造のスチレン-ブタジエン共重合体の重合体末端に官能基を導入する方法が提案されている。重合体末端をスズ化合物で変性またはカップリングして得られるスチレン-ブタジエン共重合体（特開昭57-55912号公報参照）、重合体末端をイソシアナート化合物などで変性したスチレン-ブタジエン共重合体が知られている（特開昭61-141741号公報参照）。これらの変性重合体は、特にカーボンブラックを補強剤として配合した組成物において、ウエットスキッド抵抗を損なうことなくヒステリシスロスを低減し、さらに耐摩耗性、破壊特性に優れるという効果を発現する。

【0006】一方、最近タイヤ用ゴム材料として、補強剤にシリカあるいはシリカとカーボンブラックの混合物を配合したゴム組成物を使用する方法が提案されている。シリカあるいはシリカとカーボンブラックの混合物を配合したタイヤトレッドは転がり抵抗が小さく、ウエットスキッド抵抗に代表される操縦安定性能は良いが、その反面、加硫物の引っ張り強度や耐摩耗性が低いという問題がある。上記の変性スチレン-ブタジエン共重合体はカーボンブラックを補強剤とする組成物においては、耐摩耗性、破壊特性に優れたタイヤ用ゴム材料となるが、シリカを補強剤として使用した組成物においてその改良効果は小さい。

【0007】シリカあるいはシリカとカーボンブラックの混合物を配合した加硫物の引っ張り強度や耐摩耗性を改良する目的で、シリカと親和性のある官能基を導入した重合体を含むゴム組成物が提案されている。特公昭49-36957号公報には、シリコンテトラハライドやトリハロシランなどを反応させて重合体を生成する方法が提案されている。また、特公昭52-5071号公報にはハロゲン化シラン化合物で変性された重合体を製造する方法が開示されている。さらにまた、特開平1-188501号公報にはアルキルシリル基、特開平5-230286号公報にはハロゲン化シリル基が導入されたジエン系ゴムが開示されている。また、特開平7-233217号公報には、第3級アミノ基とアルコキシシリル基が導入されたジエン系ゴムが開示されている。

【0008】シリカあるいはシリカとカーボンブラックの混合物を配合した組成物に、これらの変性重合体を使用することで、ある程度の物性改良は見られるものの、未だ加硫物の引っ張り強度や耐摩耗性の改善は十分ではなく、また特にシリカとカーボンブラックの混合物を配合するときのカーボンブラックの比率向上に伴いヒステリシスロスの低減も十分ではなかった。また一般に、シ

リカ配合組成物はカーボンブラック配合組成物に対して加工性に劣り、そのため加工コストが高いという問題があった。上記したシリカと親和性のある官能基を導入した重合体を使用すると、さらにその加工性が悪化する傾向にあり好ましくなかった。

【0009】従来知られている変性重合体は、主にカーボンブラック配合に適したものとシリカ配合物に適したものに類別され、タイヤなどを製造するときにはその補強剤の種類を変更すると、使用するゴムを選択しなおす必要があった。さらに、シリカとカーボンブラックの混合物を配合するときには、いずれの変性重合体を使用してもその効果は、シリカとカーボンブラックの混合比に相関して増加あるいは低減していた。

【0010】また、カーボンブラック配合においてもシリカ配合においても、効果的な変性重合体として、アミノ基の導入された重合体が考えられる。カーボンブラック配合については（1）リチウムアミド開始剤を用いて重合末端にアミノ基が導入された重合体（特開昭59-38209号、特公平5-1298号、特開平6-279515号、特開平6-199923号および特開平7-53616号の各公報参照）、（2）有機リチウム開始剤で重合された種々の構造のスチレン-ブタジエン共重合体の重合体末端を尿素化合物（特開昭61-27338号公報参照）、ジアルキルアミノベンゾフェノン化合物（特開昭58-162604号公報および特開昭58-189203号公報参照）、ラクタム化合物（特開昭61-43402号公報参照）などの含窒素化合物で変性して得られる重合体が提案されている。また、シリカ配合用重合体として、特開平1-101344号公報、特開昭64-22940号公報および特開平9-71687号公報にアミノ基が導入されたジエン系ゴムが提案されている。

【0011】これらの方法で得られた重合体は、カーボンブラック配合・シリカ配合のそれぞれの配合において、種々の物性の改良をある程度までは達成した。しかしながら、上記文献では、主に重合体にアミノ基を導入する方法を詳細に述べており、重合体そのものの構造と各性能の関係については、一般的な事項以上には言及されていなかった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、新規な共役ジオレフィン（共）重合ゴムを提供することにある。本発明の他の目的は、カーボンブラック配合・シリカ配合のいずれの配合においても良好な加工性を有し、耐摩耗性、破壊特性を損なうことなく低ヒステリシスロス性、ウエットスキッド特性が同時に改良されるかあるいはウエットスキッド特性を損なうことなく、低ヒステリシスロス性、耐摩耗性および破壊特性が同時にバランスよく改良された、低燃費タイヤ、大型タイヤ、高性能タイヤのトレッド用材料やサイドウォール部材として

使用可能な、共役ジオレフィン（共）重合ゴムを提供することにある。

【0013】本発明のさらに他の目的は、本発明の共役ジオレフィン（共）重合ゴムを製造する工業的に有利な方法を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、本発明の共役ジオレフィン（共）重合ゴムを含有する上記の如き諸特性を有するゴム組成物を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、本発明のゴム組成物をタイヤトレッド部材またはサイドウォール部材に用いたタイヤを提供することにある。本発明のさらに他の目的および利点は以下の説明から明らかになる。

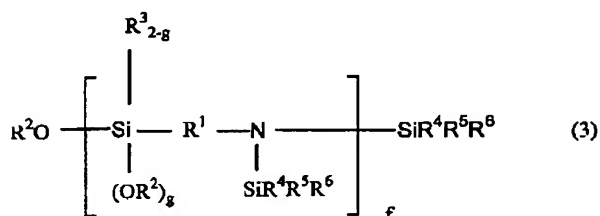
【0014】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第1に、共役ジオレフィン、あるいは共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物の（共）重合ゴムであって、（共）重合体鎖に結合した第1級アミノ基とアルコキシシリル基とを有し、重量平均分子量が15万～200万であることを特徴とする共役ジオレフィン（共）重合ゴムによって達成される。なお、本発明の共役ジオレフィン（共）重合ゴムは、GPCで測定される分子量分布がポリモーダル型でも、あるいは、該分子量分布がモノモーダル型で、かつ重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）の比Mw/Mnが1.3～4.0であってもよい。

【0015】本発明の上記目的および利点は、第2に、炭化水素溶媒中で、有機アルカリ金属および有機アルカリ土類金属よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を開始剤として用いて、共役ジオレフィン、あるいは共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物をアニオン重合させた後、その重合活性末端と下記式（3）

【0016】

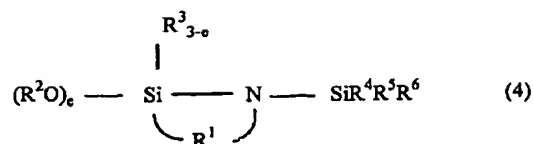
【化7】



【0017】ここで、R¹は炭素数1～12のアルキレン基であり、R²およびR³は各々独立に炭素数1～20のアルキル基またはアリール基であり、R⁴、R⁵およびR⁶は、各々独立に炭素数1～20のアルキル基またはアリール基であるかあるいはそれらの2つは互いに結合してそれらが結合している珪素原子と一緒に環を形成してもよく、gは1～2の整数であり、そしてfは1～10の整数である、または下記式（4）

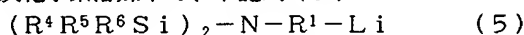
【0018】

【化8】



【0019】ここで、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶の定義は上記式（3）に同じであり、そしてeは2～3の整数である、で表される少なくとも1つのアミノ基含有アルコキシシラン化合物を反応させ、しかる後加水分解することを経る本発明の上記共役ジオレフィン（共）重合ゴムを製造する方法（以下、第1製造法という）によって達成される。

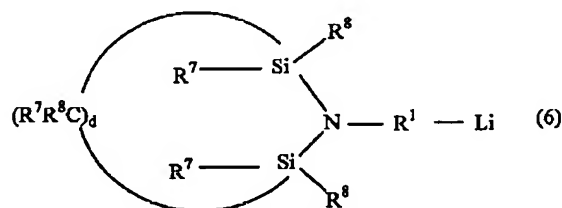
【0020】本発明の上記目的および利点は、第3に、炭化水素溶媒中で、下記式（5）



ここで、R¹、R⁴、R⁵およびR⁶の定義は、上記式（3）に同じである、または下記式（6）

【0021】

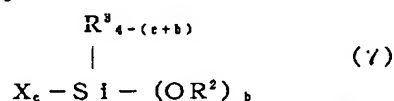
【化9】



【0022】ここで、R¹の定義は上記式（3）に同じであり、R⁷およびR⁸は、各々独立に水素または炭素数1～20のアルキル基またはアリール基であり、そしてdは1～7の整数である、で表されるリチウムアミド開始剤を用いて、共役ジオレフィン、あるいは共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物をアニオン重合させた後、その重合活性末端と下記式（7）

【0023】

【化10】



【0024】ここで、R²およびR³の定義は上記式（3）に同じであり、Xはハロゲン原子であり、cは0～2の整数であり、そしてbは1～4の整数である、ただしc+bは2～4の整数である、で表されるアルコキシシラン化合物を反応させ、しかる後加水分解することを経る本発明の上記共役ジオレフィン（共）重合ゴムを製造する方法（以下、第2製造法という）によって達成される。

【0025】本発明の上記目的および利点は、第4に、本発明の上記（共）重合ゴム100重量部に対し、伸展油10～100重量部を含有することを経る油展（共）重合ゴムによって達成される。本発明の上記目的および利点は、第5に、本発明の上記（共）重合ゴムを

全ゴム成分の30重量%以上で含有する全ゴム成分100重量部に対し、フィラーを20~120重量部含有するゴム組成物によって達成される。本発明の上記目的および利点は、最後に、本発明の上記ゴム組成物をトレッド部材に用いたタイヤによって達成される。

【0026】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳述する。本発明の(共)重合ゴムは、共役ジオレフィン単独、あるいは、共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物とを(共)重合して得られた(共)重合体であって、第1級アミノ基とアルコキシシリル基を有することを特徴としている。

【0027】(共)重合ゴムに結合する第1級アミノ基の含有量は、好ましくは0.5~200mmol/kg・(共)重合ゴムポリマーである。同含有量は、さらに好ましくは1~100mmol/kg・(共)重合ゴムポリマーであり、特に好ましくは2~50mmol/kg・(共)重合ゴムポリマーである。ここで、(共)重合ゴムポリマーとは、製造時または製造後、添加される老化防止剤などの添加剤を含まないポリマーのみの重量を意味する。

【0028】第1級アミノ基は、重合開始末端、重合終了末端、重合体主鎖、側鎖のいずれに結合していてもよいが、重合体末端からエネルギー消失を抑制してヒステリシスロス特性を改良しうる点から、重合開始末端あるいは重合終了末端に導入されていることが好ましい。

【0029】また、ポリマー鎖に結合する第1級アミノ基の数が200mmol/kg・(共)重合ゴムポリマーを超えると、カーボンブラックやシリカなどの補強剤との相互作用が高くなりすぎて、配合粘度が向上して加工性が悪化する。一方、第1級アミノ基の数が0.5mmol/kg・(共)重合ゴムポリマー未満では、第1級アミノ基を導入した効果が発現し難くなる。すなわち、得られる(共)重合ゴムのヒステリシスロス特性、耐摩耗性、破壊特性の改良が十分ではなく、好ましくない。

【0030】また、(共)重合ゴムに結合するアルコキシシリル基の含有量は、好ましくは0.5~200mmol/kg・(共)重合ゴムポリマーである。同含有量は、さらに好ましくは1~100mmol/kg・

(共)重合ゴムポリマーであり、特に好ましくは2~50mmol/kg・(共)重合ゴムポリマーである。

【0031】アルコキシシリル基は、重合開始末端、重合終了末端、重合体主鎖、側鎖のいずれに結合していてもよいが、重合体末端からエネルギー消失を抑制してヒステリシスロス特性を改良しうる点から、重合終了末端に導入されていることが好ましい。

【0032】また、ポリマー鎖に結合するアルコキシシリル基の数が200mmol/kg・(共)重合ゴムポリマーを超えると、カーボンブラックやシリカなどの補

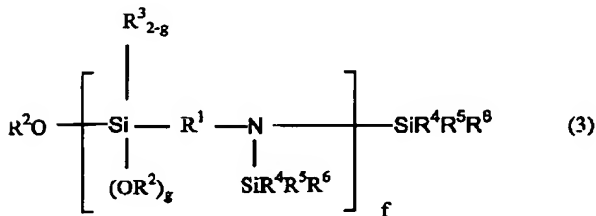
強剤との相互作用が高くなりすぎて、配合粘度が向上して加工性が悪化する。一方、アルコキシシリル基の数が0.5mmol/kg・(共)重合ゴムポリマー未満では、アルコキシシリル基を導入した効果が発現しなくなる。すなわち、得られる(共)重合ゴムのヒステリシスロス特性、耐摩耗性、破壊特性の改良が十分ではなく、好ましくない。

【0033】本発明の(共)重合ゴムは、第1製造法によれば、炭化水素溶媒中で、共役ジオレフィン、あるいは共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物とを、有機アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属を重合開始剤としてアニオン重合せしめ、重合が実質的に完了した時点で、保護された第1級アミノ基とアルコキシシリル基を有する化合物を添加してリビング重合鎖末端に反応せしめ、次いで脱保護(加水分解)することにより製造することができる。本製造法であれば、(1)一段反応で容易に第1級アミノ基とアルコキシシリル基を同時に導入することができ、(2)高い導入率を得ることが可能である。

【0034】保護された第1級アミノ基とアルコキシシリル基を有する化合物としては、例えば下記式(3)または下記式(4)

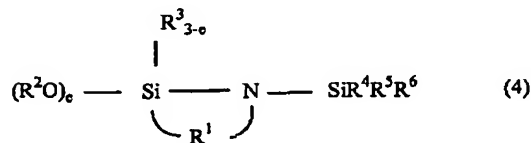
【0035】

【化11】



【0036】

【化12】



【0037】で表される化合物を挙げるができる。

【0038】上記式(3)において、R¹の炭素数1~12のアルキレン基としては、例えばメチレン基、エチレン基およびプロピレン基を挙げるができる。

【0039】炭素数1~20のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基およびプロピル基を挙げるができる。

【0040】アリール基としては、例えばフェニル基、トリル基およびナフチル基を挙げるができる。

【0041】また、R⁴、R⁵およびR⁶の2つが結合してそれらが結合している珪素原子と一緒に形成する環は、4~7員環であることができる。

【0042】また、アミノ基の保護基としては、アルキルシリル基を挙げることができる。アルキルシリル基としては、例えばトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基、メチルジフェニルシリル基およびエチルメチルフェニルシリル基を挙げることができる。

【0043】保護された第1級アミノ基とアルコキシシリル基を有する化合物としては、例えばN,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、1-トリメチルシリル-2,2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルトリメトキシシラン、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルトリエトキシシラン、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノエチルトリメトキシシラン、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノエチルト

リエトキシシラン、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノエチルメチルジメトキシシランおよびN,N-ビス(トリメチルシリル)アミノエチルメチルジエトキシシランなどを挙げることができ、好ましくは、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジエトキシシランまたは1-トリメチルシリル-2,2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタンである

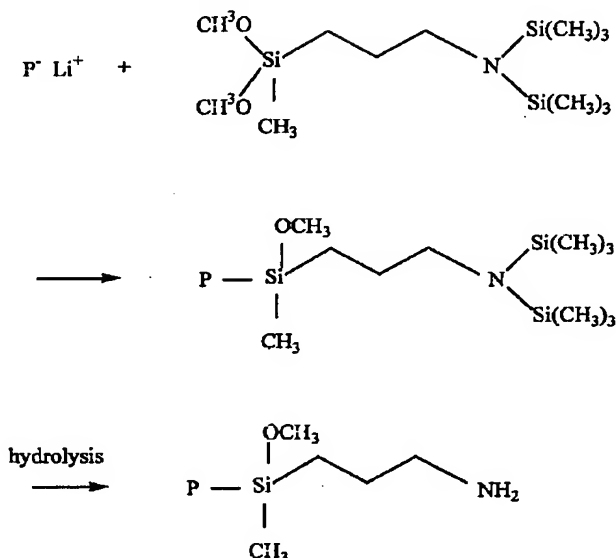
【0044】リビング重合鎖末端、例えば

【0045】 $P^{\cdot-} Li^+$

【0046】とN,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシランの反応は、下記反応式

【0047】

【化13】



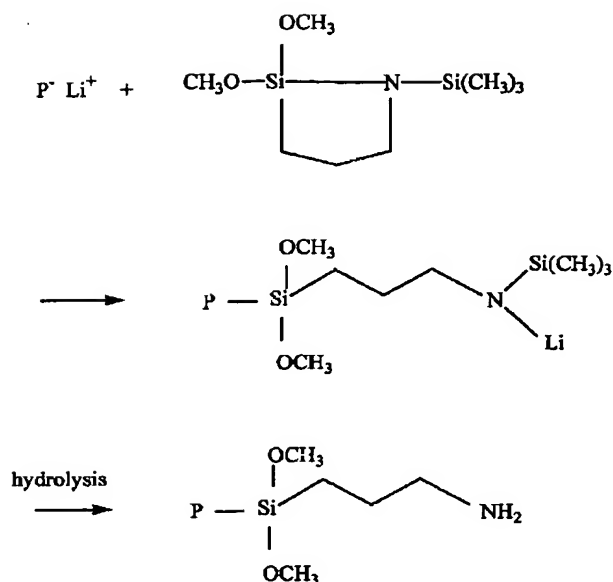
【0048】で表すことができる。なお、Pは共役ジオレフィン、あるいは共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物の共重合体鎖を示している。

【0049】同様に、リビング重合体鎖末端と1-トリ

メチルシリル-2,2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタンとの反応は、下記式

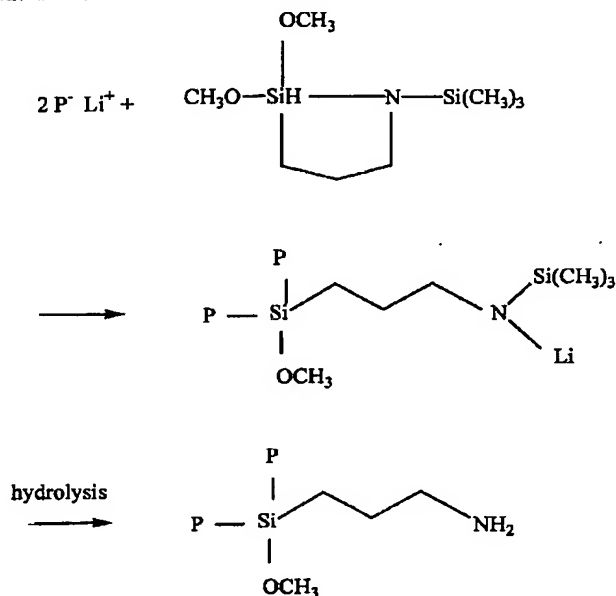
【0050】

【化14】



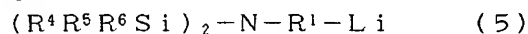
【0051】で表すことができる。また、上記シラシクロペンタンは2分子のリビング重合体鎖末端と反応することができ、そのときには下記反応式

【0052】
【化15】



【0053】で表すことができる。

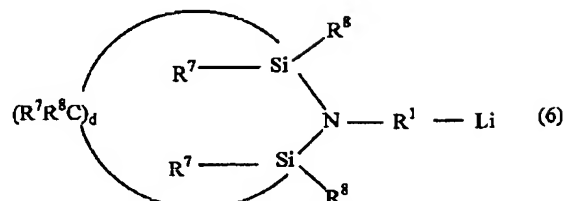
【0054】また、本発明の(共)重合ゴムは、第2製造法によれば、炭化水素溶媒中で、共役ジオレフィン、あるいは共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物を、下記式(5)



ここで、 R^1 、 R^4 、 R^5 および R^6 の定義は、上記式(3)に同じである、または下記式(6)

【0055】

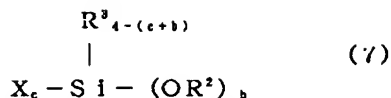
【化16】



【0056】ここで、 R^1 の定義は上記式(3)に同じであり、 R^7 および R^8 は、各々独立に水素または炭素数1~20のアルキル基またはアリール基であり、そしてdは1~7の整数である、で表されるリチウムアミド開始剤を用いて、アニオン重合せしめ、重合が実質的に完了した時点で、下記式(7)

【0057】

【化17】

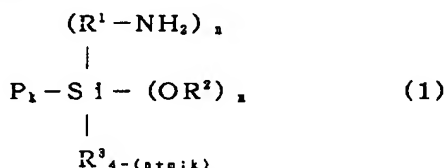


【0058】ここで、 R^2 および R^3 の定義は上記式(3)に同じであり、 X はハロゲン原子であり、 c は0～2の整数であり、そして b は1～4の整数である、ただし $c+b$ は2～4の整数である、で表されるアルコキシシラン化合物を添加してリビング重合鎖末端に反応せしめ次いで脱保護(加水分解)せしめることにより製造することができる。

【0059】本発明の(共)重合ゴムは、上記反応例から理解できるとおり、下記式(1)

【0060】

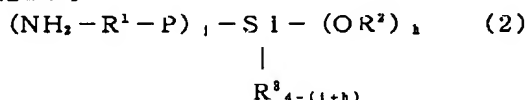
【化18】



【0061】ここで、 P は共役ジオレフィン、あるいは共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物との(共)重合体鎖であり、 R^1 は炭素数1～12のアルキレン基であり、 R^2 および R^3 は各々独立に炭素数1～20のアルキル基またはアリール基であり、 n は1～2の整数であり、 m は1～2の整数であり、そして k は1～2の整数である、ただし $n+m+k$ は3～4の整数である、または下記式(2)

【0062】

【化19】



【0063】ここで、 P 、 R^1 、 R^2 および R^3 の定義は上記式(1)に同じであり、 j は1～3の整数であり、そして h は1～3の整数である、ただし $j+h$ は2～4の整数である、で表されるものが好ましい。

【0064】本発明の(共)重合ゴムは、共役ジオレフィン、あるいは共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物および場合により共重合可能な第3モノマーとを(共)重合して得られた(共)重合体であって、上記のとおり、第1級アミノ基およびアルコキシシリル基を有していることを特徴とする。

【0065】本発明で使用する共役ジオレフィンとしては、例えば1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-クロロ-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンおよびこれらの混合物などが好ましく用いられる。共役ジオレフィンの使用量は、通常、全単量体中に40～100重量%、好ましく

は50～95重量%である。40重量%未満では、転がり抵抗、耐摩耗性が悪化し、また低温時にゴムが硬化してグリップ性能、ウェットスキッド抵抗が悪化する。

【0066】芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,4-ジイソプロピルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、ジビニルベンゼン、tert-ブトキシスチレン、ビニルベンジルジメチルアミン、(4-ビニルベンジル)ジメチルアミノエチルエーテル、N,N-ジメチルアミノエチルスチレン、2-tert-ブチルスチレン、3-tert-ブチルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、ビニルピリジンおよびこれらの混合物などを挙げるができる。これらのうち、スチレンが特に好ましい。芳香族ビニル化合物の使用量は、通常、全単量体中に60重量%以下、好ましくは50～5重量%である。

【0067】また、第3モノマーとしては、例えばアクリロニトリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸ヒドロキシエチルおよびアクリル酸ヒドロキシエチルを挙げることができる。第3モノマーの使用量は、通常、全単量体中に25重量%未満、好ましくは15重量%以下、さらに好ましくは10重量%以下である。

【0068】本発明の(共)重合ゴムは、下記(A)、(B)または(C)の(共)重合ゴム：

(A) (1) 芳香族ビニル化合物の重合単位の含有量が(共)重合ゴムの30重量%未満であり、共役ジオレフィンの重合単位の含有量が(共)重合ゴムの70重量%を超え、共重合可能な第3モノマーの重合単位の含有量が(共)重合ゴムの0重量%以上25重量%未満であり、そして(2) ビニル結合含有量が共役ジオレフィンの重合単位の50モル%以上ある(以下、第1(共)重合ゴムということがある)、(B) (1) 芳香族ビニル化合物の重合単位の含有量が(共)重合ゴムの30～50重量%であり、共役ジオレフィンの重合単位の含有量が(共)重合ゴムの50～70重量%あり、共重合可能な第3モノマーの重合単位の含有量が(共)重合ゴムの0～20重量%であり、そして(2) ビニル結合含有量が共役ジオレフィンの重合単位の15～50モル%である(以下、本発明の第2(共)重合ゴムということがある)、および(C) (1) 共役ジオレフィンの重合単位の含有量が(共)重合ゴムの80～100重量%であり、共重合可能な第3モノマーの重合単位が(共)重合ゴムの20～0重量%であり、そして(2) ビニル結合含有量が共役ジオレフィン重合単位の50モル%以上である(以下、本発明の第3(共)重合ゴムということがある)を好ましい態様として包含する。

【0069】重合体鎖中に結合した結合芳香族ビニル化合物の含量、すなわち芳香族ビニル化合物の重合単位の

含有量は、本発明の第1 (共) 重合ゴムにあつては、

(共) 重合ゴムに基づいて、上記のとおり30重量%未満、より好ましくは5重量%以上、27重量%以下である。結合芳香族ビニル化合物の含量が30重量%以上であるとヒステリシスロスとウェットスキッド特性のバランスが悪化する。

【0070】重合体鎖中に結合した共役ジオレフィンの含量、すなわち共役ジオレフィンの重合単位の含有量は、70重量%を超え、好ましくは95重量%以下であり、さらに好ましくは73重量%以上90重量%以下である。

【0071】共役ジオレフィンの重合単位におけるビニル結合 (1,2-結合および/または3,4-結合) 含量は、本発明の第1 (共) 重合ゴムにあつては、共役ジオレフィンの重合単位に基づいて、50モル%以上、好ましくは50モル%以上60モル%未満である。ビニル結合含量が50モル%未満ではヒステリシスロスとウェットスキッド特性のバランスが悪化する。また、通常の芳香族ビニル化合物と共役ジオレフィンの共重合体の合成法で、90モル%を超えることは困難である。

【0072】また、本発明の第2 (共) 重合ゴムにあつては、重合体鎖中に結合した結合芳香族ビニル化合物の含量は、(共) 重合ゴムに基づいて、上記のとおり30~50重量%、好ましくは30~45重量%である。結合芳香族ビニル化合物の含量が30重量%未満ではウェットスキッド特性、耐摩耗性・破壊特性が悪化する。50重量%を超えるとヒステリシスロスが大きくなる。共役ジオレフィンの重合単位の含有量は、50~70重量%であり、好ましくは55~70重量%である。

【0073】さらに、共役ジオレフィンの重合単位におけるビニル結合 (1,2-結合および/または3,4-結合) 含量は、本発明の第2 (共) 重合ゴムにあつては、共役ジオレフィンの重合単位に基づいて、15~50モル%、好ましくは18~47モル%である。ビニル結合含量が15モル%未満ではウェットスキッド特性が低下し、操縦安定性に劣る。また、50モル%を超えると、破壊強度、耐摩耗性が悪化し、ヒステリシスロス性が大きくなる。さらに、本発明の第3 (共) 重合ゴムにあつては、結合芳香族ビニル化合物を有していない。芳香族ビニル化合物が (共) 重合ゴム中に結合していると、低温特性 m 、低ヒステリシスロス性が悪化する。

【0074】次に、第1製造法について説明する。本発明の (共) 重合ゴムを得るための、重合反応および保護された1級アミノ基とアルコキシシリル基を有する化合物との反応は、通常、0~120℃の温度範囲で行われ、一定温度条件下でも上昇温度条件下でもよい。保護された第1級アミノ基を脱保護させるための加水分解は、80~150℃、好ましくは90~120℃の温度範囲で、保護された第1級アミノ基とアルコキシシリル基を有する化合物の2倍モル以上の水もしくは酸性水な

どを添加し、10分間以上、好ましくは30分間以上反応させることにより行われる。重合方式は、バッチ重合方式または連続重合方式のいずれでもよい。

【0075】重合に使用される有機アルカリ金属および有機アルカリ土類金属の開始剤の例としては、 n -ブチルリチウム、 sec -ブチルリチウム、 $tert$ -ブチルリチウムなどのアルキルリチウム、1,4-ジリチオブタンなどのアルキレンジリチウム、フェニルリチウム、スチルベンリチウム、リチウムナフタレン、ナトリウムナフタレン、カリウムナフタレン、 n -ブチルマグネシウム、 n -ヘキシルマグネシウム、エトキシカルシウム、ステアリン酸カルシウム、 $tert$ -ブトキシストロンチウム、エトキシバリウム、イソプロポキシバリウム、エチルメルカプトバリウム、 $tert$ -ブトキシバリウム、フェノキシバリウム、ジエチルアミノバリウム、ステアリン酸バリウムなどが挙げられる。

【0076】また、上記開始剤としての有機アルカリ金属は、第2級アミン化合物または第3級アミン化合物との反応生成物として共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物の共重合に使用することができる。上記第2級アミン化合物または第3級アミン化合物と反応させる有機アルカリ金属としては、有機リチウム化合物が好ましい。より好ましくは、 n -ブチルリチウム、 sec -ブチルリチウム、 $tert$ -ブチルリチウムが用いられる。

【0077】有機アルカリ金属と反応させる第2級アミン化合物の例としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジ- n -ブチルアミン、ジ- sec -ブチルアミン、ジベンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジ- n -オクチルアミン、ジ-(2-エチルヘキシル)アミン、ジシクロヘキシルアミン、 N -メチルベンジルアミン、ジアリルアミン、モルホリン、ピペラジン、2,6-ジメチルモルホリン、2,6-ジメチルピペラジン、1-エチルピペラジン、2-メチルピペラジン、1-ベンジルピペラジン、ピペリジン、3,3-ジメチルピペリジン、2,6-ジメチルピペリジン、1-メチル-4-(メチルアミノ)ピペリジン、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、ピロリジン、2,5-ジメチルピロリジン、アゼチジン、ヘキサメチレンイミン、ヘプタメチレンイミン、5-ベンジルオキシインドール、3-アザスピロ[5,5]ウンデカン、3-アザビシクロ[3.2.2]ノナン、カルバゾールなどが挙げられる。

【0078】また、有機アルカリ金属と反応させる第3級アミン化合物の例としては、 N,N -ジメチル- o -トルイジン、 N,N -ジメチル- p -トルイジン、 N,N -ジメチル- m -トルイジン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリン、ベンジルジメチルアミン、ベンジルジエチルアミン、ベンジルジプロピルアミン、ベンジルジブチルアミン、(o -メチルベンジル)ジメチルアミン、(m -メチルベンジル)ジメチルアミン、(p -

メチルベンジル) ジメチルアミン、N,N-テトラメチレン-*o*-トルイジン、N,N-ヘプタメチレン-*o*-トルイジン、N,N-ヘキサメチレン-*o*-トルイジン、N,N-トリメチレンベンジルアミン、N,N-テトラメチレンベンジルアミン、N,N-ヘキサメチレンベンジルアミン、N,N-テトラメチレン(*o*-メチルベンジル)アミン、N,N-テトラメチレン(*p*-メチルベンジル)アミン、N,N-ヘキサメチレン(*o*-メチルベンジル)アミン、N,N-ヘキサメチレン(*p*-メチルベンジル)アミンなどが挙げられる。

【0079】また、重合には、必要に応じて、ジエチルエーテル、ジ-*n*-ブチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、2,2-(ビステトラヒドロフルフリル)プロパン、ビステトラヒドロフルフリルホルマール、テトラヒドロフルフリルアルコールのメチルエーテル、テトラヒドロフルフリルアルコールのエチルエーテル、テトラヒドロフルフリルアルコールのブチルエーテル、 α -メトキシテトラヒドロフラン、ジメトキシベンゼン、ジメトキシエタンなどのエーテル化合物および/またはトリエチルアミン、ピリジン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、ジピペリジノエタン、N,N-ジエチルエタノールアミンのメチルエーテル、N,N-ジエチルエタノールアミンのエチルエーテル、N,N-ジエチルエタノールアミンのブチルエーテルなどの第3級アミン化合物を、重合系中に添加して、ジオレフィン(共)重合ゴムの共役ジオレフィン部分のマイクロ構造(ビニル結合含量)を調整することができる。

【0080】本発明の(共)重合ゴムを重合する際に使用される炭化水素溶媒としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどが挙げられる。これらのうちシクロヘキサン、ヘプタンが好ましい。

【0081】本発明で使用される開始剤の反応性を向上させようとする場合、あるいは重合体中に導入される芳香族ビニル化合物をランダムに配列するかまたは芳香族ビニル化合物の単連鎖を付与させようとする場合に、重合開始剤とともにカリウム化合物を添加してもよい。重合開始剤とともに添加されるカリウム化合物としては、例えばカリウムイソプロポキシド、カリウム-*tert*-ブトキシド、カリウム-*tert*-アミロキシド、カリウム-*n*-ヘプタオキシド、カリウムベンジルオキシド、カリウムフェノキシドに代表されるカリウムアルコキシド、カリウムフェノキシド；イソバレリアン酸、カプリル酸、ラウリル酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、

リノレイン酸、安息香酸、フタル酸、2-エチルヘキサン酸などのカリウム塩；ドデシルベンゼンスルホン酸、テトラデシルベンゼンスルホン酸、ヘキサデシルベンゼンスルホン酸、オクタデシルベンゼンスルホン酸などの有機スルホン酸のカリウム塩；亜リン酸ジエチル、亜リン酸ジイソプロピル、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸ジブチル、亜リン酸ジラウリルなどの、有機亜リン酸部分エステルのカリウム塩などが用いられる。

【0082】これらのカリウム化合物は、開始剤のアルカリ金属1グラム原子当量あたり、0.005~0.5モルの量で添加できる。0.005モル未満では、カリウム化合物の添加効果(開始剤の反応性向上、芳香族ビニル化合物のランダム化または単連鎖付与)が現れず、一方0.5モルを超えると、重合活性が低下し、生産性を大幅に低下させることになるとともに、重合体末端を官能基で変性する反応を行なう際の変性効率が低下する。

【0083】なお、本発明の共役ジオレフィン(共)重合ゴムは、GPCで測定される分子量分布がポリモーダル型でも、あるいは、該分子量分布がモノモーダル型で、かつ重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比 M_w/M_n が1.3~4.0であってもよい。以下、本発明の共役ジオレフィン(共)重合ゴムについて、ポリモーダル型とモノモーダル型について、それぞれ、分けて説明する。

【0084】本発明の(共)重合ゴムは、GPCで測定される分子量分布が多峰性(ポリモーダル型)であることを一方の特徴とする。分子量分布が単峰性(モノモーダル型)で分子量分布が狭い(例えば M_w/M_n が2.0未満)と、補強剤やその他の配合剤と配合したときの粘度が高くなり、加工性が悪化する。配合物の加工性の悪化は、加工コストを高くするのみならず、補強剤やその他の配合剤の分散不良を引き起こし、配合物の物性低下につながる。配合物の粘度を低下させる目的で、生ゴムの分子量を低下させると、低ヒステリシスロス性が悪化するとともに、ゴムの粘着性が高くなりハンドリングが悪くなり、またコールドフローが大きくなって貯蔵安定性が悪化する。また、分子量分布が単峰性(モノモーダル型)で分子量分布が広い(例えば M_w/M_n が2.0以上)と、低分子量成分が増加して、低ヒステリシスロス性能・耐摩耗性能が悪化する。

【0085】本発明の(共)重合ゴムのGPCで測定される分子量分布を多峰性(ポリモーダル型)にする方法には特に限定されないが、例えば以下の方法がある。

方法(1)：共役ジオレフィン、あるいは共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物とを(共)重合したのち、重合転化率が90%~100%になった時点で、式

(3)、(4)に示すカップリング剤に加えて、他の官能性の特定のカップリング剤を添加して、該カップリング剤と一部の重合体の活性末端とを反応させて分子量をジャンプさせる。カップリング剤の添加量を調節するこ

とで分子量をジャンプさせた重合体と、特定カップリング剤と反応しない重合体との量をコントロールして、分子量分布を多峰性に行うことができる。

方法(2)：共役ジオレフィン、あるいは共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物とを(共)重合させる際、少量の多官能性モノマーを存在させておく。多官能性モノマーとしては、ジビニルベンゼン、ジイソプロペニルベンゼンなどが挙げられ、その添加量は、共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物の合計100重量部に対し、0.001～10重量部、好ましくは0.01～3重量部である。

方法(3)：共役ジオレフィン、あるいは共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物とを(共)重合させる際に、重合転化率が50%以下の時点で、重合活性末端の一部を失活させる試薬(いわゆる重合停止剤)を添加する。失活していない重合末端は、さらに残ったモノマーを重合するので、失活した重合体より分子量が増大し、分子量分布が多峰性となる。

【0086】これらのうち、方法(1)のカップリング剤を添加する方法が、重合体の物性面からも、生産性の面からも好ましい。重合転化率が90%～100%になった時点で、重合活性末端に反応させる特定のカップリング剤としては、後記する(a)イソシアナート化合物および/またはイソチオシアナート化合物、(b)アミド化合物および/またはイミド化合物、(c)ピリジリ置換ケトン化合物および/またはピリジリ置換ビニル化合物、(d)ケイ素化合物、(e)エステル化合物、(f)ケトン化合物ならびに(g)スズ化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物が挙げられる。

【0087】他方、本発明の(共)重合ゴムは、GPCで測定される分子量分布が、単峰性(モノモーダル型)で、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比Mw/Mnが1.3～4.0、好ましくは1.5～3.0、さらに好ましくは1.5～2.5であってもよい。

【0088】分子量分布が単峰性(モノモーダル型)であっても、分子量分布が狭い(Mw/Mnが1.3未満)と、補強剤やその他の配合剤と配合したときの粘度が高くなり、加工性が悪化する。配合物の加工性の悪化は、加工コストを高くするのみならず、補強剤やその他の配合剤の分散不良を引き起こし、配合物の物性低下につながる。配合物の粘度を低下させようとして、生ゴムの分子量を低下させると、配合物の低ロス性が悪化するとともに、ゴムの粘着性が高くなりハンドリングが悪く、またコールドフローが大きくなって貯蔵安定性が悪化する。また、Mw/Mnが1.3～4.0であっても、分子量分布が多峰性(ポリモーダル型)では、十分な加工性が得られない。

【0089】本発明の(共)重合ゴムの分子量分布を、単峰性(モノモーダル型)で、重量平均分子量(Mw)

と数平均分子量(Mn)の比Mw/Mnを1.3～4.0にする方法は特に限定されないが、例えば以下の方法がある。

【0090】(方法1)：重合系中に溶剤、モノマー、上記重合開始剤、必要に応じてエーテル化合物、3級アミン化合物を連続的にチャージしながら重合する[連続重合方式]。

(方法2)：あらかじめ重合系中に溶剤、重合開始剤、必要に応じてエーテル化合物、3級アミン化合物を仕込んでおき、モノマーのみを連続的または断続的にチャージして重合させる方法[モノマー連続添加方式]。

【0091】上記モノモーダル型の共役ジオレフィン(共)重合ゴムにおいても、全(共)重合体鎖の少なくとも5%以上で50%を超えない重合体鎖の重合終了末端が、後記(a)イソシアナート化合物および/またはイソチオシアナート化合物、(b)アミド化合物および/またはイミド化合物、(c)ピリジリ置換ケトン化合物および/またはピリジリ置換ビニル化合物、(d)ケイ素化合物、(e)エステル化合物、(f)ケトン化合物ならびに(g)スズ化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物(カップリング剤)によって変性もしくはカップリングさせていることが、重合体の物性面(たとえばヒステリシスを低減させる、あるいは耐摩耗性・破壊強度を良好にする)からも、生産性の面からも好ましい。なお、分子量分布の広いモノモーダル型の本発明の(共)重合ゴムを重合終了前にカップリングしても、分子量分布が広いために、ポリモーダル型とはならず、モノモーダル型を維持する。

【0092】このように、本発明で使用されるアミノ基含有アルコキシシラン化合物と併用して上記カップリング剤を添加することも可能である。上記カップリング剤の具体例は、以下のとおりである。

【0093】すなわち、アミノ基含有アルコキシシラン化合物と併用して、重合活性末端に反応させるカップリング剤としては、(a)イソシアナート化合物および/またはイソチオシアナート化合物、(b)アミド化合物および/またはイミド化合物、(c)ピリジリ置換ケトン化合物および/またはピリジリ置換ビニル化合物、(d)ケイ素化合物、(e)エステル化合物、(f)ケトン化合物ならびに(g)スズ化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物が挙げられる。

【0094】これらの化合物のうち、(a)成分であるイソシアナート化合物またはチオイソシアナート化合物の具体例としては、2,4-トリレンジイソシアナート、2,6-トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、ポリメリックタイプのジフェニルメタンジイソシアナート(C-MDI)、イソホレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、1,3,5-ベンゼントリイソシアナート、フェニル-1,4-ジイソチオシアナートなどを好ましいものとし

て挙げることができる。

【0095】(b)成分であるアミド化合物またはイミド化合物の具体例としては、コハク酸アミド、フタル酸アミド、N,N,N',N'-テトラメチルフタル酸アミド、オキサミド、N,N,N',N'-テトラメチルオキサミドなどのアミド化合物、コハク酸イミド、N-メチルコハクイミド、マレイミド、N-メチルマレイミド、フタルイミド、N-メチルフタルイミドなどのイミド化合物を好ましいものとして挙げることができる。

【0096】(c)成分であるピリジル置換ケトン化合物またはピリジル置換ビニル化合物の具体例としては、ジベンゾイルピリジン、ジアセチルピリジン、ジビニルピリジンなどを好ましいものとして挙げることができる。

【0097】(d)成分であるケイ素化合物の具体例としては、ジブチルジクロロケイ素、メチルトリクロロケイ素、メチルジクロロケイ素、テトラクロロケイ素、トリエトキシメチルシラン、トリフェノキシメチルシラン、トリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、4,5-エポキシヘプタチルメチルジメトキシシラン、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラサルファイドなどを好ましいものとして挙げることができる。

【0098】(e)成分であるエステル化合物の具体例は、アジピン酸ジエチル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジエチル、グルタル酸ジエチル、マレイン酸ジエチルなどを好ましいものとして挙げることができる。

【0099】(f)成分であるケトン化合物の具体例としては、N,N,N',N'-テトラメチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、N,N,N',N'-テトラエチル(4,4'-ジアミノ)-ベンゾフェノン、N,N-ジメチル-1-アミノベンゾキノン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,3-ジアミノベンゾキノン、N,N-ジメチル-1-アミノアントラキノン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,4-ジアミノアントラキノンなどを好ましいものとして挙げることができる。

【0100】(g)成分であるスズ化合物の具体例としては、テトラクロロスズ、テトラブロムスズ、トリクロロブチルスズ、トリクロロメチルスズ、トリクロロオクチルスズ、ジブロムジメチルスズ、ジクロロジメチルスズ、ジクロロジブチルスズ、ジクロロジオクチルスズ、1,2-ビス(トリクロロスタニル)エタン、1,2-ビス(メチルジクロロスタニル)エタン、1,4-ビス(トリクロロスタニル)ブタン、1,4-ビス(メチルジクロロスタニル)ブタン、エチルスズトリスステアレート、ブチルスズトリスオクタノエート、ブチルスズトリスステアレート、ブチルスズトリスラウレート、ジブチルスズビスオクタノエート、ジブチルスズビスステアレート、ジブチルスズビスラウレートなどを好ましいものとして挙げることができる。

【0101】アミノ基含有アルコキシシラン化合物と併

用して、重合活性末端に反応させるこれらの化合物は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を併用して用いることもできる。

【0102】上記カップリングの使用量は、開始剤のアルカリ金属1グラム原子当量あたり、0.05~50モル、好ましくは0.1~30モルの量で添加できる。0.05モル未満では、得られるゴム組成物の物性が劣り、またコールドフローが大きくなって貯蔵宛て性が悪化する。一方、50モルを超えると、本発明の(共)重合ゴムを得るために必要な式(3)、(4)に記載の化合物の反応率が低下し、期待する性能が得られない。なお、上記カップリング剤による全(共)重合体鎖におけるカップリング率は、通常、5%以上、好ましくは10~35%である。

【0103】次に、本発明の第2製造法について説明する。本発明の(共)重合ゴムを得るための、第1級アミノ基が保護されたリチウムアミド開始剤による重合反応、およびアルコキシシラン化合物との反応は、通常、0~120℃の温度範囲で行われ、一定温度条件下でも上昇温度条件下でもよい。保護された第1級アミノ基を脱保護させるための加水分解は、80~150℃、好ましくは90~120℃の温度範囲で、第1級アミノ基が保護されたリチウムアミド開始剤の2倍モル以上の水もしくは酸性水などを添加し、10分間以上、好ましくは30分間以上反応させることにより行われる。重合方式は、バッチ重合方式または連続重合方式のいずれでもよい。

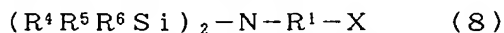
【0104】なお、第2製造法について、ここに記載のない事項は、第1製造法について記載した事項がそのままあるいは当業者に自明の変更を加えて適用されると理解されるべきである。

【0105】上記式(5)で表されるリチウムアミド開始剤としては、例えば3-[N,N-ビス(トリメチルシリル)]-1-プロピルリチウム、3-[N,N-ビス(トリメチルシリル)]-2-メチル-1-プロピルリチウム、3-[N,N-ビス(トリメチルシリル)]-2,2-ジメチル-1-プロピルリチウム、4-[N,N-ビス(トリメチルシリル)]-1-ブチルリチウム、5-[N,N-ビス(トリメチルシリル)]-1-ペンチルリチウム、8-[N,N-ビス(トリメチルシリル)]-1-オクチルリチウムを挙げることができる。また、上記式(6)で表されるリチウムアミド開始剤としては、例えば3-(2,2,5,5-テトラメチル-2,5-ジシラ-1-アザシクロペンタン)-1-プロピルリチウム、2-メチル-3-(2,2,5,5-テトラメチル-2,5-ジシラ-1-アザシクロペンタン)-1-プロピルリチウム、2,2-ジメチル-3-(2,2,5,5-テトラメチル-2,5-ジシラ-1-アザシクロペンタン)-1-プロピルリチウム、4-(2,2,5,5-テトラメチル-2,5-ジシラ-1-

アザシクロペンタン) - 1-ブチルリチウム、6-(2,2,5,5-テトラメチル-2,5-ジシラ-1-アザシクロペンタン) - 1-ヘキシルリチウムを挙げることができる。

【0106】また、上記リチウムアミド開始剤は、対応するハライドと有機リチウム化合物を炭化水素溶媒中で反応させた合成体を使用してもよい。尚、ハライドと有機リチウムの反応は、重合リアクターと別の反応容器にて予め実施してもよい。

【0107】上記リチウムアミド開始剤に対応するハライドとしては、下記式(8)

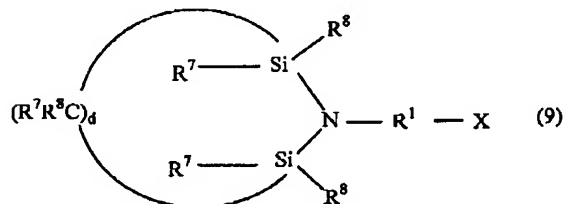


ここで、 R^1 、 R^4 、 R^5 および R^6 の定義は、上記式

(3)に同じである、 X はハロゲン原子である、または下記式(9)

【0108】

【化20】



【0109】ここで、 R^1 の定義は上記式(3)に同じであり、 R^7 、 R^8 は、各々独立に水素または炭素数1~20のアルキル基、アリール基であり、 d は1~7の整数である、を挙げることができる。

【0110】さらに、上記式(7)で表されるアルコキシシラン化合物としては、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラフェノキシシラン、テトラトリイロキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリアプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリアプロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジメチルジブトキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、ジエチルジブトキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、アリルトリフェノキシシラン、オクテニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリアプロポキシシラン、フェニルトリブトキシシラン、フェニルトリフェノキシシラン、トリメトキシシクロロシラン、トリエトキシシクロロシラン、

トリプロポキシシクロロシラン、トリブトキシシクロロシラン、トリフェノキシシクロロシラン、ジメトキシジクロロシラン、ジプロポキシジクロロシラン、ジフェノキシジクロロシランを挙げることができる。

【0111】本発明で得られる(共)重合ゴムの重量平均分子量は、通常、15万~200万、好ましくは15万~170万である。15万未満では、得られるゴム組成物の破壊強度、耐摩耗性、低ヒステリシスロス性などが充分ではなく、一方、200万を超えると、加工性に劣り、また混練り時のフィラー分散性が悪化し、破壊強度、耐摩耗性、低ヒステリシスロス性、ウェットスキッド性が悪化する。なお、本発明で得られる(共)重合ゴムのムーニー粘度(ML_{1+4} , 100℃)は20~200の範囲であることが好ましく、20未満では破壊強度、耐摩耗性、低ヒステリシスロス性が悪化し、一方、200を超えると加工性が低下する。また、ムーニー粘度(ML_{1+4} , 100℃)が100を超えた重合体もそのままでは加工性に劣り好ましくないが、芳香族系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイルなどの伸展油や重量平均分子量が15万以下の液状ポリマーを添加することで、ムーニー粘度を100以下に下げて、加工上問題なく使用できるようにすることもできる。用いられる伸展油としては、ジエン系ゴムに通常用いられる伸展油や軟化剤であれば特に制限されないが、鉱物油系の伸展油が好ましく用いられる。一般的に、鉱物油の伸展油は、芳香族系オイル、脂環族系オイル、および脂肪族系オイルの混合物であり、これらの量割合によって芳香族系(アロマティック系)、脂環族系(ナフテン系)、脂肪族系(パラフィン系)と分類されており、いずれのものも使用することができる。伸展油としては、好ましくは粘度比重恒数(または粘度比重定数という。以下、V. G. C. と略す。)で0.790~1.100、好ましくは0.790~1.049、さらに好ましくはV. G. C. が0.790~0.999、特に好ましくはV. G. C. が0.790~0.949のものである。なかでも、粘度比重恒数(V. G. C. 値)が0.900~1.049の芳香族系鉱物油(アロマティックオイル)および0.800~0.899の脂肪族系鉱物油(ナフテニックオイル)が、低ヒステリシス性/ウェットスキッド抵抗の点から好ましく用いられる。

【0112】このうち、上記粘度比重恒数を満たすアロマティック系伸展油としては、出光興産(株)製の、ダイアナプロセスオイルAC-12, AC460, AH-16, AH-58、エクソンモービル(有)製の、モービルゾールK, 同22, 同130、日鉱共石(株)製の、共石プロセスX50, X100, X140、シェル化学(株)製の、レゾックスNo. 3、デュートレックス729UK、日石三菱(株)〔旧日本石油(株)〕製の、コウモレックス200, 300, 500, 700、エクソンモービル(有)製の、エッソプロセスオイル1

10、同120、日石三菱(株)〔旧三菱石油(株)〕製の、三菱34ヘビープロセス油、三菱44ヘビープロセス油、三菱38ヘビープロセス油、三菱39ヘビープロセス油などが挙げられる。

【0113】また、上記粘度比重恒数を満たすナフテン系伸展油としては、出光興産(株)製の、ダイアナプロセスオイルNS-24、NS-100、NM-26、NM-280、NP-24、エクソンモービル(有)製のナプレックス38、富士興産(株)製の、フッコールFLEX#1060N、#1150N、#1400N、#2040N、#2050N、日鉱共石(株)製の、共石プロセスR25、R50、R200、R1000、シェル化学(株)製の、シェフレックス371JY、同371N、同451、同N-40、同22、同22R、同32R、同100R、同100S、同100SA、同220RS、同220S、同260、同320R、同680、日石三菱(株)〔旧日本石油(株)〕製の、コウモレックス2号プロセスオイル、エクソンモービル(有)製の、エッソプロセスオイルL-2、同765、日石三菱(株)〔旧三菱石油(株)〕製の三菱20ライトプロセス油などが挙げられる。

【0114】さらに、上記粘度比重恒数を満たすパラフィン系伸展油としては、出光興産(株)製の、ダイアナプロセスオイルPW-90、PW-380、PS-32、PS-90、PS-430、富士興産(株)製の、フッコールプロセスP-100、P-200、P-300、P400、P-500、日鉱共石(株)製の、共石プロセスP-200、P-300、P-500、共石EPT750、同1000、共石プロセスS90、シェル化学(株)製の、ルプレックス26、同100、同460、エクソンモービル(有)製の、エッソプロセスオイル815、同845、同B-1、エクソンモービル(有)製のナプレックス32、日石三菱(株)〔旧三菱石油(株)〕製の三菱10ライトプロセス油などが挙げられる。

【0115】このように、本発明の共役ジオレフィン(共)重合ゴムが伸展油によって油展されていることにより、カーボンブラック、シリカなどの充填剤を該(共)重合ゴムに均一に微分散させることが可能になり、加工性、加硫物の諸特性を著しく向上させることができる。また、これにより、驚くべきことに、得られる油展(共)重合ゴムや加硫物の機械的強度、特に耐摩耗性を向上させることができる。

【0116】本発明に用いられる伸展油の配合量は、共役ジオレフィン(共)重合ゴム100重量部に対して、10～100量部、好ましくは15～90重量部である。10重量部未満では、耐摩耗性向上効果や加工性に乏しく、一方、100重量部を超えると、著しく軟質化し加工性に劣る。

【0117】油展方法としては特に制限はなく、例え

ば、上記(共)重合ゴムの重合溶液に伸展油を添加し、溶液状態で混合する方法を挙げることができる。この方法は、操作上、(共)重合ゴムと伸展油とを混合する過程を省略することができ、両者の混合均一性に優れる点から好ましい。重合溶液に伸展油を添加する場合は、重合の終了後、例えば、末端変性剤の添加後または重合停止剤の添加後が好ましい。有機溶剤を含む重合体溶液中に、伸展油を必要量添加して、溶液状態でよく混合する(第1工程)。次に、①伸展油を含む重合体溶液中にスチームを吹き込むスチームストリッピング法によってクラムを得るか、あるいは②伸展油を含む重合体溶液をエクストルーダー、デボラチライザーなどの手段により、直接、脱溶剤を行なって、油展1、2-ポリブタジエンと溶剤とを分離する(第2工程)。得られた未乾燥の油展(共)重合ゴムは、必要に応じて、真空乾燥機、熱風乾燥機やロールなどにより乾燥し(第3工程)、目的とする油展(共)重合ゴムを単離することができる。また、油展方法として、本発明の共役ジオレフィン(共)重合ゴムと伸展油とを熔融状態でブレンドして、油展(共)重合ゴムを調製することもできる。この場合、ブレンド方法としては、単軸押し出し機、二軸押し出し機、バンバリー、ロール、ニーダー、プラストミルなどが採用され、熔融混練温度は50～200℃が好適である。

【0118】かくて、本発明によれば、本発明の共役ジオレフィン(共)重合ゴム100重量部に対し、伸展油10～100重量部を含有する油展(共)重合ゴムが好ましく提供される。

【0119】本発明で得られた(共)重合ゴムを含有した重合反応溶液は、通常の溶液重合法について用いられる方法、例えば、溶液状態で安定剤などを添加した後、必要に応じて、上記のように芳香族系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイルなどの伸展油や重量平均分子量が15万以下の液状ポリマー(あるいは上記液状ポリマーの溶液)を添加して、直接乾燥法やスチームストリッピング法によってゴムと溶剤とを分離して洗滌し、真空乾燥機、熱風乾燥機やロールなどにより乾燥し、目的の本発明の(共)重合ゴムを単離することができる。

【0120】本発明の(共)重合ゴムは、単独でまたは天然ゴム、ポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴム、乳化重合スチレンブタジエンゴムなどとブレンドし、カーボンブラック、シリカなどの補強剤および各種配合剤と、ロール、バンバリーミキサーによって混練りしたのち、硫黄、加硫促進剤などを添加して、トレッド、サイドウォール、カーカスなどのタイヤ用ゴムをはじめ、ベルト、防振ゴムその他の工業用品に使用することができる。

【0121】本発明の(共)重合ゴムを、タイヤ、特にタイヤトレッドに使用する場合に充填される補強材としては、例えばカーボンブラック、シリカなどのフィラーが挙げられる。

【0122】特に、加硫物を効果的に補強して、良好な耐摩耗性、破壊強度を期待するときには、カーボンブラックが好適に使用される。フィラーの充填量は、全ゴム成分100重量部に対し、好ましくは20～120重量部、より好ましくは30～110重量部である。カーボンブラックとしては、ファーネス法により製造されたものであって、窒素吸着比表面積が50～200m²/g、DBP吸油量が80～200ml/100gのカーボンブラックが好ましく、FEF、HAF、ISAF、SAFクラスのものが好ましく使用でき、特に高凝集タイプのものが好ましい。

【0123】また特に、低燃費タイヤ用途においては、加硫物のヒステリシスロスを低下させて良好な転がり抵抗を与えるとともに、ウェットスキッド抵抗を向上させる目的においては、シリカの使用が好ましい。シリカとしては、湿式法シリカ、乾式法シリカ、合成けい酸塩シリカのいずれのものも使用できる。補強効果の高いのは粒子系の小さいシリカであり、小粒子・高凝集タイプ（高表面積、高吸油性）のものがゴムへの分散性が良好で、物性および加工性の面で特に好ましい。また、高分散型（High Dispersible Type）のシリカを使用することも、ゴムへの分散性を良好化し、物性、加工性の面で好ましい。シリカの平均粒子径は一次粒子径で5～60μm、特に10～35μmが好ましい。このシリカの充填量は、全ゴム成分100重量部に対して、好ましくは20～120重量部、より好ましくは30～110重量部である。

【0124】さらに、シリカを充填剤に使用する際、その補強効果を高める目的で、公知の各種シランカップリング剤を使用することができる。シランカップリング剤とは、分子中にアルコキシシリル基などのシリカ表面と反応可能な構成成分とポリスルフィド、メルカプト基、エポキシ基などの、ゴム、特に炭素-炭素二重結合と反応可能な構成成分を併せ持った化合物を指す。例えば、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィドおよび3-メルカプトプロピルトリメトキシシランなどが、シランカップリング剤としてよく知られている。なお、フィラーとして、シリカを用いる場合、フィラー中の少なくとも1重量部をシリカとし、さらにこのシリカに対してシランカップリング剤を0.5～20重量%含有させることが望ましい。このようにすると、シリカの分散性が向上し、またシリカとゴムとの結合比率が向上するので、破壊強度、耐摩耗性、低ヒステリシスロス性が改良されるという効果が得られる。

【0125】また、カーボンブラックとシリカとを、全ゴム成分100重量部に対し20～120重量部の範囲内で組み合わせて使用することで、良好な摩耗性、破壊強度と優れた低ヒステリシス性能、ウェットグリップ性能のバランスを両立させることもできる。

【0126】また、本発明の（共）重合ゴムにカーボン-シリカ デュアル・フェイズ・フィラー（Dual Phase Filler）を配合することにより、カーボンブラックとシリカを併用したときと同様な優れた利点を得ることができる。

【0127】カーボン-シリカ デュアル・フェイズ・フィラーは、カーボンブラックの表面に、シリカを化学結合させた、いわゆるシリカ・コーティング・カーボンブラックであり、キャボット社から商品名CRX2000、CRX2002、CRX2006として販売されている。カーボン-シリカ デュアル・フェイズ・フィラーの配合量は、ゴム成分の合計100重量部に対して、好ましくは1～100重量部、より好ましくは5～95重量部である。

【0128】本発明では、カーボン-シリカ デュアル・フェイズ・フィラーをそれ以外の充填剤と併用して使用することができる。併用できる充填剤としては、カーボンブラック、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムを挙げることができるが、これらに制限はない。なかでもカーボンブラック、シリカが好ましい。これらの併用できる充填剤は、ゴム成分の合計量100重量部に対して、好ましくは3～100重量部、特に5～95重量部配合することが好ましい。

【0129】一方、上記油展（共）重合ゴムを用いて、ゴム組成物を調製する場合には、上記油展（共）重合ゴムを全ゴム成分に対して30重量%以上含有させるとともに、フィラーとして、全ゴム成分100重量部当たりカーボンブラックを2～100重量部および／またはシリカを30～100重量部を含有させ、そしてシリカを含有させる場合、シリカに対し、シランカップリング剤を5～20重量%含有させることが好ましい。このようにすると、このようにすると、シリカの分散性が向上し、またシリカとゴムとの結合比率が向上するので、破壊強度、耐摩耗性、低ヒステリシスロス性が改良されるという効果が得られる。また、上記油展（共）重合ゴムを用いて、ゴム組成物を調製する場合には、該油展（共）重合ゴムを全ゴム成分に対し30重量%以上含有させるとともに、フィラーとして、全ゴム成分100重量部あたり、（イ）カーボンブラックおよびシリカをこれらの合計量として30～100重量部、（ロ）カーボン-シリカ デュアル・フェイズ・フィラーを30～100重量部、または（ハ）カーボン-シリカ デュアル・フェイズ・フィラーとカーボンブラックおよび／またはシリカをこれらの合計量として30～100重量部、含有させ、そしてシリカおよび／またはカーボン-シリカ デュアル・フェイズ・フィラーの合計量に対し、シランカップリング剤を5～20重量%含有させる、ことも好ましい態様である。このようにすると、シリカの分散性が向上し、またシリカとゴムとの結合比率が向上するので、破壊強度、耐摩耗性、低ヒステリシスロス性が改良

されるという効果が得られる。

【0130】本発明の(共)重合ゴム〔油展(共)重合ゴムを含む〕を使用して得られるゴム組成物の混練り方法は、特に限定されないが、フィラーにシリカを含む場合は、シリカによる補強が十分になされ、加硫ゴムの物性をより向上させる目的で、下記方法で混練りすることもできる。

【0131】本発明の(共)重合ゴム〔油展(共)重合ゴムを含む〕、シリカ、シランカップリング剤、亜鉛華および加硫剤を含有するゴム組成物の混練り方法としては、(a)(共)重合ゴムにシリカを配合し、混練りして第1ゴム配合物を調製し、その後、該第1ゴム配合物にシランカップリング剤を配合し、混練りして第2ゴム配合物を調製し、次いで、該第2ゴム配合物に亜鉛華および加硫剤を配合し、混練りする方法、または、

(b)(共)重合ゴムにシリカを配合し、混練りして第1ゴム配合物を調製し、その後、該第1ゴム配合物にシランカップリング剤を配合して混練りし、更に亜鉛華を配合し、混練りを継続して第2ゴム配合物を調製し、次いで、該第2ゴム配合物に加硫剤を配合し、混練りする方法を挙げることができる。

【0132】上記混練り方法であれば、(共)重合ゴムとシリカを混練りする際にシランカップリング剤が共存しないため、混練り温度を170～180℃程度まで高めることができ、本発明の(共)重合ゴムとシリカとの反応性が高まるので、性能が向上する。

【0133】なお、本発明のゴム組成物には、加硫剤を、全ゴム成分100重量部に対して、好ましくは0.5～10重量部、さらに好ましくは1～6重量部の範囲で用いることができる。

【0134】加硫剤としては、代表的には硫黄を、また、その他に硫黄含有化合物、過酸化物を挙げることができる。

【0135】また、加硫剤と併用してスルフェンアミド系、グアニジン系、チウラム系などの加硫促進剤を必要に応じた量用いてもよい。さらに、亜鉛華、加硫助剤、老化防止剤、加工助剤などを必要に応じた量用いてもよい。

【0136】さらに、本発明の(共)重合ゴムを使用して得られるゴム組成物の各種配合剤は、特に限定されないが、混練り時の加工性改良、あるいはウェットスキッド特性、低ヒステリシスロス性、耐摩耗性のバランスを更に向上させる目的で、他の伸展油や通常のゴム組成物に配合される加硫剤、加硫促進剤、亜鉛華、老化防止剤、スコッチ防止剤、タッキファイヤー、他の充填剤などの各種の配合剤のほか、下記相溶化剤を混練り時に添加することもできる。

【0137】好ましい相溶化剤は、エポキシ基含有化合物、カルボン酸化合物、カルボン酸エステル化合物、ケトン化合物、エーテル化合物、アルデヒド化合物、水酸

基含有化合物およびアミノ基含有化合物から選択される有機化合物であるか、またはアルコキシシラン化合物、シロキサン化合物およびアミノシラン化合物から選択されるシリコン化合物である。

【0138】相溶化剤の有機化合物の具体例として、下記の化合物が挙げられる。

エポキシ基含有化合物：ブチルグリシジルエーテル、ジグリシジルエーテル、酸化プロピレン、ネオペンチルグリコールシグリシジルエーテル、エポキシ樹脂、エポキシ化大豆油、エポキシ化脂肪酸エステルなど。

カルボン酸化合物：アジピン酸、オクチル酸、メタクリル酸など。

【0139】カルボン酸エステル化合物：アクリル酸エステル、アクリル酸ジエチレン、メタクリル酸エチル、オルト酢酸エステル、アセト酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル、ジメチルカーボネート、p-ヒドロキシフェニル酢酸、ポリエステル系可塑剤、ステアリン酸系可塑剤など。

ケトン化合物：メチルシクロヘキサノン、アセチルアセトンなど。

エーテル化合物：イソプロピルエーテル、ジブチルエーテルなど。

アルデヒド化合物：ウンデシレンアルデヒド、デシルアルデヒド、バニリン、3,4-ジメトキシベンズアルデヒド、クミンアルデヒドなど。

アミノ基含有化合物：n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、3-エトキシプロピルアミン、n-ヘキシルアミン、n-オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、イソブタノールアミン、エチレンジアミン、N-エチルエチレンジアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、3-ラウリルオキシプロピルアミン、アミノフェノール、アニリン、3-イソプロポキシアニリン、フェニレンジアミン、アミノピリジン、N-メチルジエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、3-アミノ-1-プロパノール、塩酸エチルアミン、塩酸-n-ブチルアミンなど。

水酸基含有化合物：イソプロピルアルコール、ブタノール、オクタノール、オクタジオール、エチレングリコール、メチルシクロヘキサノール、2-メルカプトエタノール、3-メチル-3-メトキシ-1-ブタノール、3-メチル-1,5-ペンタジオール、1-オクタデカノール、ジエチレングリコール、ブチレングリコール、ジブチレングリコール、トリエチレングリコールなど。

なかでも、エポキシ基含有化合物、アミノ基含有化合物、水酸基含有化合物が好ましい。

【0140】相溶化剤のシリコン化合物の具体例としては、アルコキシシラン化合物：トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシ

シラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ビニルトリメトキシシランなど。

シロキサン化合物：ジメチルシロキサンオリゴマー、シリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイル、エポキシ変性シリコーンオイル、カルボキシル変性シリコーンオイル、ポリエーテル変性シリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル、高級脂肪酸エステル変性シリコーンオイル、高級アルコキシ変性シリコーンオイル、高級脂肪酸含有シリコーンオイルなど。

アミノシラン化合物：ヘキサメチルシラザン、ノナメチルトリシラザン、アニトリメチルシラン、ビス（ジメチルアミノ）ジメチルシラン、ビス（ジエチルアミノ）ジメチルシラン、トリエチルアミノシランなど、なかでもシラザン化合物、ビス（ジメチルアミノ）ジメチルシランが好ましい。

【0141】

【実施例】以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例によって何ら制限を受けるものではない。

【0142】なお、実施例中の各種の測定は下記の方法に拠った。

(1) 共役ジオレフィン部分のビニル含量

270MHz¹H-NMRによって求めた。

(2) 結合スチレン含量

270MHz¹H-NMRによって求めた。

(3) ガラス転移温度

ASTM D3418に従って求めた。

(4) 重量平均分子量、数平均分子量

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）

（東ソー社製、HLC-

8120GPC）を用いて、ポリスチレン換算で求めた。

(5) ムーニー粘度（ML₁₊₄, 100℃）

JIS K6300に従って、ローター、予熱1分、ローター作動時間4分、温度100℃で求めた。

【0143】(6) 第1級アミノ基含量（mmol/kg）

まず重合体をトルエンに溶解した後、大量のメタノール中で沈殿させることにより（共）重合ゴムに結合していないアミノ基含有化合物をゴムから分離した後、乾燥した。本処理を施した（共）重合ゴムを試料として、JIS K7237に記載された「全アミン価試験方法」により全アミノ基含有量を定量した。続けて、上記処理を施した（共）重合ゴムを試料として「アセチルアセトンブロック法」により第2アミノ基および第3アミノ基の含有量を定量した。試料を溶解させる溶媒には、 α -ニトロトルエンを使用、アセチルアセトンを添加し、過塩素酸溶液で電位差滴定を行った。全アミノ基含有量から第2アミノ基および第3アミノ基の含有量を引いて

第1アミノ基含有量（mmol）を求め、分析に使用したポリマー重量を割ることで重合体に結合した第1級アミノ基含有量（mmol/kg）を求めた。

【0144】(7) 第3級アミノ基含量（mmol/kg）

まず重合体をトルエンに溶解した後、大量のメタノール中で沈殿させることにより（共）重合ゴムに結合していないアミノ基含有化合物をゴムから分離した後、乾燥した。本処理を施した（共）重合ゴムを試料として、

「アセチル化法」により第3アミノ基含有量を定量した。試料を溶解させる溶媒には、 α -ニトロトルエン+酢酸を使用、ギ酸無水酢酸混合溶液を添加し、過塩素酸溶液で電位差滴定を行った。定量値、第3アミノ基含有量（mmol）を分析に使用したポリマー重量を割り返すことで重合体に結合した第3級アミノ基含有量（mmol/kg）を求めた。

(8) 分子量分布

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）

〔上記(4)項に同じ〕の溶出曲線により、（共）重合ゴムの分子量分布が1山か2山か判定した。また、分子量分布は、ポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比により、Mw/Mnを求めた。

【0145】(9) アルコキシシリル基含量（mmol/kg）

赤外吸収スペクトルにより、Si-C結合に起因する1160cm⁻¹の吸収量により求めた。

【0146】(10) 加硫ゴムの物性評価

（共）重合ゴムを用い、表5に示す配合処方に従って、250ccラボプラスミルで混練りしたのち、145℃で所定時間、加硫を行った加硫ゴムを用いて下記

(イ)～(ニ)の各種測定を行った。

(イ) 引張強度（300%モジュラス）：JIS K6301に従って測定した。指数で表示し、数値が大きいほど、引張強度が大きく、良好である。

(ロ) $\tan \delta$ (50℃)、 $\tan \delta$ (0℃)： $\tan \delta$ (50℃)は、米国レオメトリックス社製の動的スペクトロメーターを使用し、引張動歪1%、周波数10Hz、50℃の条件で測定した。指数で表示し、数値が大きいほど、転がり抵抗が小さく、良好である。また、 $\tan \delta$ (0℃)は、同機器を使用し、引張動歪0.1%、周波数10Hz、0℃で測定した。指数で表示し、数値が大きいほど、ウェットスキッド抵抗性が大きく良好である。

(ハ) ランボーン摩耗指数：ランボーン型摩耗試験機を用い、スリップ率が25%の摩耗量で表し、また、測定温度は室温とした。指数が大きいほど、耐摩耗性は良好である。

(ニ) 加工性：混練り後のダンパゴムのまとまりおよび光沢の外観を目視検査して、評価した。

【0147】実施例1〔（共）重合ゴムAの合成、およ

びその評価]

窒素置換された内容積5リットルのオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン2.750g、テトラヒドロフラン41.3g、スチレン125g、1,3-ブタジエン365gを仕込んだ。反応器内容物の温度を20℃に調整した後、n-ブチルリチウム325mgを添加して重合を開始した。重合は断熱条件で実施し、最高温度は85℃に達した。

【0148】重合転化率が99%に達した時点で、ブタジエン10gを追加し、更に5分重合させた後、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン1560mgを加えて15分間反応を行った。反応後の重合体溶液に、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを添加した後、更に伸展油(富士興産株式会社製、商品名「フッコール・アロマックス#3」、V.G.C=0.963)を187.5g(重合体溶液に含有されるゴム成分100部に対して37.5部となる)添加した。次いで、スチームストリッピングにより脱溶媒を行い、110℃に調温された熱ロールによりゴムを乾燥し、油展ゴムを得た。この油展ゴムを(共)重合ゴムAとする。得られた(共)重合ゴムAの組成および物性を表3に示す。(共)重合ゴムAを用いて、表5に示す配合処方Iにより調製した配合ゴムを加硫して、物性評価を行った。その結果を表6に実施例8として示す。

【0149】実施例2〔(共)重合ゴムBの合成、およびその評価]

実施例1において、添加剤を1-トリメチルシリル-2,2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタンに変更したこと以外は、実施例1と同様にして、

(共)重合ゴムBを得た。得られた(共)重合ゴムBの組成および物性を表3に示す。(共)重合ゴムBを用いて、表5に示す配合処方Iにより調製した配合ゴムを加硫して、物性評価を行った。その結果を表6に実施例9として示す。

【0150】実施例3〔(共)重合ゴムCの合成、およびその評価]

実施例1において、重合開始末端に第3級アミノ基を導入する目的で開始剤を2級アミンとしてのピロリジンとn-ブチルリチウムに変更したこと以外は、実施例1と同様にして、(共)重合ゴムCを得た。得られた(共)重合ゴムCの組成および物性を表3に示す。(共)重合ゴムCを用いて、表5に示す配合処方Iにより調製した配合ゴムを加硫して、物性評価を行った。その結果を表6に実施例10として示す。

【0151】実施例4〔(共)重合ゴムDの合成、およびその評価]

実施例1において、伸展油を添加しないこと以外は、実施例1と同様にして、(共)重合ゴムDを得た。得られた(共)重合ゴムDの組成および物性を表3に示す。

(共)重合ゴムDを用いて、表5に示す配合処方Iにより調製した配合ゴムを加硫して、物性評価を行った。その結果を表6に実施例11として示す。

【0152】実施例5〔連続法による(共)重合ゴムEの合成、およびその評価]

窒素置換された内容積16リットルのオートクレーブ反応器に、モノマーとして1,3-ブタジエンを25.0g/分、スチレンを14.05g/分、溶媒としてシクロヘキサンを237.1g/分、テトラヒドロフランを3.0g/分、n-ブチルリチウムを18.67mg/分連続的にチャージし、リアクターの温度は75℃でコントロールした。

【0153】1基目の反応器から連続的に重合体溶液を279.2g/分でデスチャージし、これに、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシランを90mg/分で添加し、2基目の反応器に連続的に導入し反応を行った。2基目の反応器の出口にてジ-tert-ブチル-p-クレゾールをゴム100重量部に対して0.7重量部添加した。更に伸展油を14.64g/分(重合体溶液に含有されるゴム成分100部に対して37.5部となる)添加した。次いで、スチームストリッピングにより脱溶媒を行い、110℃に調温された熱ロールによりゴムを乾燥し、油展ゴムを得た。この油展ゴムを(共)重合ゴムEとする。得られた(共)重合ゴムEの組成および物性を表3に示す。

(共)重合ゴムEを用いて、表5に示す配合処方Iにより調製した配合ゴムを加硫して、物性評価を行った。その結果を表6に実施例12として示す。

【0154】実施例6〔回分法による(共)重合ゴムFの合成、およびその評価]

実施例1において、重合転化率が99%に達した時点で、ブタジエン10gを添加し、さらに5分間反応させたのち、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン1,250gを添加し、10分間反応させたのち、さらにSiCl₄ 43.1gを添加し、15分間反応させる以外は、実施例1と同様にして共重合ゴムFを得た。

【0155】実施例7

実施例6において、添加する伸展油を富士興産株式会社製、商品名;フッコールFLEX#1400N, V.G.C=0.901に変更する以外は、実施例6と同様にして、共重合ゴムGを得た。

【0156】比較例1~2、4~7〔(共)重合ゴムH~I、K~Nの合成、およびその評価]

実施例1において、重合体処方を表2に示すものに変更したこと以外は、実施例1と同様にして、(共)重合ゴムH~I、K~Nを得た。得られた(共)重合ゴムの組成および物性を表4に示す。

【0157】比較例3〔連続法による(共)重合ゴムJの合成、およびその評価]

実施例5において、重合処方を表2に示すものに変更したこと以外は、実施例5と同様にして、(共)重合ゴムJを得た。得られた(共)重合ゴムの組成および物性を表4に示す。

【0158】実施例8～14

実施例1～7で合成した(共)重合ゴムA～Gを用い、各々、表5に示す配合処方Iにより調製した配合ゴムを加硫して、物性評価を行った。その結果を表6に示す。

【0159】比較例8～14

比較例1～7で合成した(共)重合ゴムH～Nを用い、各々、表5に示す配合処方Iにより調製した配合ゴムを加硫して、物性評価を行った。その結果を表7に示す。

【0160】実施例15～21

実施例1～7で合成した(共)重合ゴムA～Gを用い、各々、表5に示す配合処方IIにより調製した配合ゴムを加硫して、物性評価を行った。その結果を表8に示す。

【0161】比較例15～21

比較例1～7で合成した(共)重合ゴムH～Nを用い、各々、表5に示す配合処方IIにより調製した配合ゴムを加硫して、物性評価を行った。その結果を表9に示す。

【0162】実施例22～25

実施例1, 2で合成した(共)重合ゴムA, Bを用い、各々、表5に示す配合処方III(実施例22, 23)、配合処方IV(実施例24, 25)により調製した配合ゴムを加硫して、物性評価を行った。その結果を表10に

示す。

【0163】比較例22～25

比較例1, 4で合成した(共)重合ゴムH, Kを用い、各々、表5に示す配合処方III(比較例22, 23)、配合処方IV(比較例24, 25)により調製した配合ゴムを加硫して、物性評価を行った。その結果を表10に示す。

【0164】実施例26

実施例1で合成した(共)重合ゴムAを用い、表5に示す配合処方Vにより調製した配合ゴムを加硫して、物性評価を行った。その結果を表10に示す。

【0165】比較例26

比較例1で合成した(共)重合ゴムHを用い、表5に示す配合処方Vにより調製した配合ゴムを加硫して、物性評価を行った。その結果を表10に示す。

【0166】実施例27

実施例4で合成した(共)重合ゴムDを用い、表5に示す配合処方VIにより調製した配合ゴムを加硫して、物性評価を行った。その結果を表11に示す。

【0167】比較例27

比較例2で合成した(共)重合ゴムIを用い、表5に示す配合処方VIにより調製した配合ゴムを加硫して、物性評価を行った。その結果を表11に示す。

【0168】

【表1】

	実 施 例						
	1	2	3		5	6	7
共重合ゴム	A	B	C	D	E	F	G
重合処方	回分	回分	回分	回分	連続*2)	回分	回分
溶媒							
シロベキシン(g)	2,750	2,750	2,750	2,750	237.1	2,750	2,750
ビニル含量調整剤							
メチルメタクリレート(g)	41.3	41.3	41.3	19.25	3.0	41.3	41.3
重合モノマー:							
スチレン(g)	125	125	125	180	14.05	125	125
ブタジエン(g)	375	375	375	320	25.0	375	375
開始剤:							
n-ブチリチウム(μg)	325	325	325	215	18.67	325	325
ビペリジン(mg)	0	0	256	0	0	0	0
添加剤種*1)	N-Si-1	N-Si-2	N-Si-1	N-Si-1	N-Si-1	N-Si-1/SiCl ₄	N-Si-1/SiCl ₄
添加剤量(mg)	1,560	1,120	1,560	1,030	90	1250/43.1	1250/43.1
伸展油(g):							
A-oil *3)	187.5	187.5	187.5	0	14.64	187.5	0
N-oil *4)	0	0	0	0	0	0	187.5

*1) N-Si-1: N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノビス(トリメチルシリル)エーテル

N-Si-2: 1-トリメチルシリル-2-ジメチルシリル-1-プロパン-2-ジメチルシリル

*2) 共重合ゴムE: 連続法による1分当たりの添加量

*3) フッコールAROMA#3(富士興産社製、V. G. C=0.963)

*4) フッコールFLFX#1400N(富士興産社製、V. G. C=0.901)

【0169】

【表2】

	比較例						
	1	2	3	4	5	6	7
(共) 重合ゴム	H	I	J	K	L	M	N
重合処方	回分	回分	連続*2)	回分	回分	回分	回分
溶媒							
シロキサン(g)	2,750	2,750	237.1	2,750	2,750	2,750	2,750
ビニル含量調整剤							
テトラメチルシラン(g)	41.3	19.25	3.0	41.3	41.3	41.3	41.3
重合モノ-							
スチレン(g)	125	180	14.05	125	125	125	125
ブタジエン(g)	375	320	25.0	375	375	375	375
開始剤							
n-ブチルチオール(mg)	325	215	18.67	325	325	325	325
ドデシルチオール(mg)	0	0	0	0	0	256	0
添加剤種 *1)	SiCl ₄	SiCl ₄	SiCl ₄	NH ₂ -1	SiOR-1	SiOR-1	SiCl ₄
添加剤量(mg)	172	114	10	1,205	1,270	1,270	172
伸張油(g)							
A-oil *3)	187.5	0	14.64	187.5	187.5	187.5	0
N-oil *4)	0	0	0	0	0	0	187.5

* 1) SiOR-1:トリメチルシリル/キシラン

NH₂-1:N,N-ビス(トリメチルシリル)-3-クロロプロピルアミン

* 2) (共) 重合ゴム J : 連続法による 1 分当たりの添加量

* 3) フッコール AROMA # 3 (富士興産社製、V. G. C = 0.963)

* 4) フッコール FLEX # 1400N (富士興産社製、V. G. C = 0.901)

【0170】

【表3】

	実施例						
	1	2	3	4	5	6	7
(共) 重合ゴム	A	B	C	D	E	F	G
(共) 重合ゴムの性質							
結合スチレン量(wt%)	25	25	25	36	37	25	25
ビニル含量(%)	55	55	54	42	43	55	55
ガラス転移温度(°C)	-32	-32	-33	-31	-31	-32	-36
重量平均分子量(万)	31	28	30	40	60	35	35
ムーニー粘度	42	36	40	80	39	44	41
第 1 級アミノ基含有量 (mmol/kg)	6.3	5.7	5.9	3.7	3.0	5.9	5.9
第 3 級アミノ基含有量 (mmol/kg)	—	—	6.3	—	—	—	—
トリメチルシリル基含有量 (mmol/kg)	6.0	10.3	5.6	3.6	2.8	5.8	5.9
分子量分布	1 山	2 山	1 山	1 山	1 山	2 山	2 山
Mw/Mn	1.1	1.5	1.1	1.1	2.0	1.5	1.5

【0171】

【表4】

	比較例						
	1	2	3	4	5	6	7
(共) 重合ゴム	H	I	J	K	L	M	N
(共) 重合ゴムの性質							
結合スチレン量(wt%)	25	36	36	25	25	25	25
ビニル含量(%)	55	42	43	55	55	55	55
ガラス転移温度(℃)	-32	-31	-31	-32	-32	-32	-36
重量平均分子量(万)	76	77	115	32	40	30	76
ムーニー粘度	45	40	80	46	28	44	40
第1級アミノ基含有量 (mmol/kg)	—	—	—	3.8	—	—	—
第3級アミノ基含有量 (mmol/kg)	—	—	—	—	—	6.0	—
7-メチル基含有量 (mmol/kg)	—	—	—	—	9.0	5.7	—
分子量分布	2山	2山	1山	1山	2山	2山	2山
Mw/Mn	1.6	1.6	2.2	1.1	1.4	1.5	1.6

【0172】

【表5】

配合処方 (phr)	I	II	III	IV	V	VI
(共) 重合ゴム * 1)	100	70	100	100	100	80
伸張油 * 2)	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	10
ブタジエンゴム * 3)		30				
天然ゴム						20
カーボンブラック * 4)	70		40	40		
シリカ * 5)		70	30	30		50
二重相フィラー * 6)					70	
シランカップリング剤 * 7)		5.6	2.4	0.3	1.4	4.0
ステアリン酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
老化防止剤 * 8)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
酸化亜鉛	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
加硫促進剤 NS * 9)	1.0					
加硫促進剤 CZ * 10)		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫促進剤 D * 11)	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
イオウ	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

* 1) あらかじめ油展された (共) 重合ゴムを使用する際には、該油展 (共) 重合ゴムから伸張油成分を除いたゴム部分のみの量を示す。

* 2) 富士興産社製 アロマックス # 3

あらかじめ油展された共重合ゴムを使用する際には、該油展 (共) 重合ゴム中に含まれる伸張油量と混練り時に追加添加される伸張油量を合計した量を示す。

* 3) JSR社製 BR01

* 4) 三菱化学社製 ダイアブラック N339

* 5) 日本シリカ工業社製 ニブシル AQ

* 6) キャボット社製 CRX2002

* 7) デグッサ社製 S169

* 8) 大内新興化学工業社製 ノクラック 810NA

* 9) 大内新興化学工業社製 ノクセラー NS-F

* 10) 大内新興化学工業社製 ノクセラー CZ

* 11) 大内新興化学工業社製 ノクセラー D

【0173】

【表6】

	実施例						
	8	9	10	11	12	13	14
配合処方No(表5)	I	I	I	I	I	I	I
(共) 重合ゴムNo	A	B	C	D	E	F	G
練り加工性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
引張強度(指数)	112	112	116	108	110	112	108
$\tan \delta$ (0℃)(指数)	132	124	109	127	133	133	127
$\tan \delta$ (50℃)(指数)	120	120	136	117	118	118	126
耐摩耗性(指数)	109	109	110	104	108	108	109

【0174】

【表7】

	比較例						
	8	9	10	11	12	13	14
配合処方No(表5)	I	I	I	I	I	I	I
(共)重合ゴムNo	H	I	J	K	L	M	N
練り加工性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
引張強度(指数)	100	108	110	103	100	110	96
$\tan \delta$ (0℃)(指数)	100	105	108	111	102	125	94
$\tan \delta$ (50℃)(指数)	100	100	107	110	102	101	108
耐摩耗性(指数)	100	108	110	94	100	97	101

【0175】

【表8】

	実施例						
	15	16	17	18	19	20	21
配合処方No(表5)	II	II	II	II	II	II	II
(共)重合ゴムNo	A	B	C	D	E	F	G
練り加工性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
引張強度(指数)	100	101	102	100	102	102	100
$\tan \delta$ (0℃)(指数)	126	121	137	117	131	125	117
$\tan \delta$ (50℃)(指数)	130	128	130	123	128	128	135
耐摩耗性(指数)	113	115	107	124	128	111	112

【0176】

【表9】

	比較例						
	15	16	17	18	19	20	21
配合処方No(表5)	II	II	II	II	II	II	II
(共)重合ゴムNo	H	I	J	K	L	M	N
練り加工性	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎
引張強度(指数)	100	105	107	98	100	108	47
$\tan \delta$ (0℃)(指数)	100	97	99	105	109	114	95
$\tan \delta$ (50℃)(指数)	100	100	101	100	115	112	107
耐摩耗性(指数)	100	106	115	105	116	100	102

【0177】

【表10】

	実 施 例					比 較 例				
	22	23	24	25	26	22	23	24	25	26
配合処方Na(表5)	Ⅲ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅲ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅳ	Ⅴ
(共) 重合ゴムNa	A	B	A	B	A	H	K	H	K	H
練り加工性	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	×	×	◎
引張強度(指数)	110	109	100	100	112	100	100	85	90	102
$\tan \delta$ (0℃)(指数)	128	122	119	118	130	100	110	93	105	101
$\tan \delta$ (50℃)(指数)	125	123	115	110	125	100	105	88	100	101
耐摩耗性(指数)	108	106	100	105	110	100	100	80	90	100

【0178】

【表11】

	実施例	比較例
	27	27
配合処方Na(表5)	Ⅵ	Ⅵ
(共) 重合ゴムNa	D	I
練り加工性	◎	◎
引張強度(指数)	100	100
$\tan \delta$ (0℃)(指数)	108	100
$\tan \delta$ (50℃)(指数)	116	100
耐摩耗性(指数)	110	100

【0179】表6～11の結果より、以下のことが分かる。表6～7のカーボンブラック系配合での評価結果より、本発明の共役ジオレフィン(共)重合ゴムを用いた実施例8～14の場合、良好な加工性を有し、破壊強度を損なうことなく、ウェットスキッド特性(0℃における $\tan \delta$)、低ヒステリシスロス性(50℃における $\tan \delta$)、および耐摩耗性が同時に高水準にバランスされている。このことは、表8～9シリカ配合(実施例15～21)、表10のカーボンブラックとシリカを併用した配合(実施例22～25)、カーボン-シリカデュアル・フェイズ・フィラー(二重相フィラー)配合(実施例26)、表11のシリカ低充填配合(実施例27)のいずれにおいても同様である。

【0180】一方、第1級アミノ基のみ有する共役ジオレフィン(共)重合ゴムKを用いた比較例11、16の場合、特にシリカ配合での諸物性の改良効果が小さい。また、アルコキシシリル基のみ有する共役ジオレフィン(共)重合ゴムLを用いた比較例12、19の場合、特にカーボンブラック配合での諸物性の改良効果が小さい。第3級アミノ基とアルコキシシリル基とを有する共役ジオレフィン(共)重合ゴムMを用いた比較例13、20においても、本発明の共役ジオレフィン(共)重合ゴムにおける諸物性の改良には及んでいない。

【0181】表10のカーボンブラックとシリカを併用

しシランカップリング剤を減量した配合による評価結果(実施例24、25と比較例24、25の比較)から、本発明の共役ジオレフィン(共)重合ゴムが、加工性、破壊強度、耐摩耗性を損なうことなく、ウェットスキッド特性、低ヒステリシスロス性を改良していることが一層顕著に分かる。

【0182】また、表1～11から明らかなように、実施例1～3、実施例5はN、N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシランで変性され、かつあらかじめ油展されたゴムであり、また、実施例6～7はN、N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン/四塩化ケイ素で変性され、かつあらかじめ油展されたゴムを、それぞれ、用いた例であり、本発明の目的とする物性が得られている。これに対し、比較例1、3は、4塩化ケイ素のみで変性された、かつあらかじめ油展されたゴムを用いた例であり、上記実施例に比べて、物性が劣ることが分かる。

【0183】実施例28

窒素置換された、内容積5リットルの反応容器に、シクロヘキサン3, 000g、1, 3-ブタジエン550g、テトラヒドロフラン21. 2gを仕込んだ。重合開始温度は30℃に調節した後、n-ブチルリチウム337mgを添加し重合を行った。重合添加率が100%に達したところでN、N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン1620mgを加え、15分間反応させた。重合体溶液に2, 6-ジータ-シャリーブチル-p-クレゾールを添加し、スチームストリッピングにより脱溶剤を行い、110℃熱ロールで乾燥し、(共)重合ゴムPを得た。このゴムPの性質は表12のとおりであり、このゴムを用いて、表5の配合処方IIにしたがって、ゴム組成物を得た。結果を表13に示す。

【0184】実施例29

実施例28において、変性剤であるN、N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン1, 250gを加え、10分間反応させたのち、さらに SnCl_4 を66. 1mg添加して10分間反応させる以外は、実施例28と同様にして表12に示す(共)重合

ゴムQを得て、実施例28と同様にして表13に示すゴム組成物を得た。

【0185】比較例28

ゴムPのN，N-ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン1，620mgを四塩化スズ308mgに変えた以外は、実施例28と同様にして、表12に示す(共)重合ゴムRを得て、実施例28と同様にして表13に示すゴム組成物を得た。

【0186】実施例30

窒素置換された、内容積5リットルの反応容器に、シクロヘキサン3，000g、イソプレン550g、テトラヒドロフラン24gを仕込んだ。重合開始温度は30℃に調節した後、n-ブチルリチウム337mgを添加し重合を行った。重合添加率が100%に達したところでN，N-ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチ

ルジメトキシシラン1620mgを加え、10分間反応させた。重合体溶液に2，6-ジ-ターシャリーブチル-p-クレゾールを添加し、スチームストリッピングにより脱溶剤を行い、110℃熱ロールで乾燥し、(共)重合ゴムSを得た。このゴムSの性質は表12のとおりであり、このゴムを用いて、表5の配合処方IIにしたがって、ゴム組成物を得た。結果を表13に示す。

【0187】比較例29

ゴムPのN，N-ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン1，620mgを四塩化スズ308mgに変えた以外は、実施例28と同様にして、表12に示す(共)重合ゴムTを得て、実施例28と同様にして表13に示すゴム組成物を得た。

【0188】

【表12】

	実施例	実施例	比較例	実施例	比較例
	28	29	28	30	29
(共) 重合ゴム	P	Q	R	S	T
(共) 重合ゴムの性質					
ビニル含量(%)	51	51	50	52	53
ガラス転移温度(℃)	-43	-43	-43	-35	-34
重量平均分子量(万)	27	26	27	23	27
ムーニー粘度	38	46	80	39	77
第1級アミノ基含有量 (mmol/kg)	5.9	6.0	0	6.1	0
第3級アミノ基含有量 (mmol/kg)	—	—	—	—	—
アルキシル基含有量 (mmol/kg)	5.9	6.0	0	6.0	0
分子量分布	1山	2山	2山	1山	2山
Mw/Mn	1.1	1.6	1.6	1.1	1.6

【0189】

【表13】

	実施例	実施例	比較例	実施例	比較例
	28	29	28	30	29
配合処方No.(表5)	II	II	II	II	II
(共) 重合ゴムNo.	P	Q	R	S	T
練り加工性	○	◎	◎	△	◎
引張強度(指数)	115	116	100	103	95
tan δ (0℃)(指数)	130	128	100	180	140
tan δ (50℃)(指数)	115	114	100	105	86
耐摩耗性(指数)	108	107	100	132	88

【 0190 】

【 発明の効果 】 本発明によれば、配合する充填剤の種類および組合せによらず、加工性に優れるとともに、加硫処理を施して加硫ゴムとしたときに、ウェットスキッド特性、低ヒステリシスロス性、耐摩耗性、破壊強度のバ

ランスに優れた、低燃費タイヤ、大型タイヤ、高性能タイヤのトレッド用材料やサイドウォール部材として有用な共役ジオレフィン（共）重合ゴムおよびその製造方法、ゴム組成物、タイヤを提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	(参考)
C 08 K	9/04	C 08 K	9/04
C 08 L	15/00	C 08 L	15/00
(72)発明者	小林 直一 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ エスアール株式会社内	F ターム(参考)	4J002 AC111 AE052 DA036 DJ016 FB096 FD016 GN01 4J100 AB02Q AS01P BA29H BA77H BA78H CA04 FA08 HA61 JA29